

comsto EP/449886

A8

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年6月5日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/046080 A1

(51) 国際特許分類: C08L 81/06, 71/10, C08J 5/22, C08G 75/23, C08L 25/02, 25/18

の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).  
久野 信治 (HISANO, Nobuharu) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12510

(22) 国際出願日: 2002年11月29日 (29.11.2002)

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都港区 赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6F Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-364298 2001年11月29日 (29.11.2001) JP  
特願2002-4683 2002年1月11日 (11.01.2002) JP  
特願2002-60407 2002年3月6日 (06.03.2002) JP  
特願2002-116550 2002年4月18日 (18.04.2002) JP  
特願2002-130568 2002年5月2日 (02.05.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木内 政行 (KINOUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 平野 徹治 (HIRANO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串1978番地

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYELECTROLYTE COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 高分子電解組成物

(57) Abstract: An inexpensive and durable polyelectrolyte composition which is characterized by consisting of both an aromatic polymer containing carbonyl linkages and/or sulfonyl linkages in the backbone chain and bearing cation-exchange groups and a fused salt and which exhibits a high ionic conductivity even in the absence of water or a solvent. The aromatic polymer is preferably an aromatic polyether sulfone comprising specific structural units and bearing cation-exchange groups, an aromatic polyether ketone comprising specific structural units and bearing cation-exchange groups, an aromatic polyether sulfone block copolymer consisting of at least one hydrophilic segment bearing cation-exchange groups and at least one hydrophobic segment free from cation-exchange groups, and/or an aromatic polyether ketone block copolymer consisting of at least one hydrophilic segment bearing cation-exchange groups and at least one hydrophobic segment free from cation-exchange groups. The use of such a block copolymer as the aromatic polymer gives polyelectrolyte compositions which are excellent in maintenance of structure even at high temperature.

[続葉有]

WO 03/046080 A1



---

(57) 要約:

カルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物と、溶融塩とからなることを特徴とする安価で耐久性があり、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を有する高分子電解質組成物である。上記芳香族高分子化合物としては、特定の構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、特定の構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンや、陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体が好ましい。上記芳香族高分子化合物として上記のブロック共重合体を用いた場合は、高温でも構造保持性に優れた高分子電解質組成物が得られる。

## 明 細 書

## 高分子電解質組成物

## 技術分野

本発明は、高分子電解質組成物に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質組成物に関する。

## 背景技術

イミダゾリウム塩、ピリジウム塩などの或種のアンモニウム塩は、100℃以下、特に室温付近で液体の熔融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくても、200℃以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。しかし、液状であることから取扱いに問題があり、このような熔融塩の取扱いを容易とするために高分子化合物で固体化させた高分子電解質が、これまでに幾つか提案されている。

例えば、特開平8-245828号公報では、有機カルボン酸の脂肪族4級アンモニウム塩とポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエーテルなどの高分子との組成物が開示されている。また、特開平7-118480号公報では、アルキル4級アンモニウム塩構造を有するビニルモノマーの重合体と室温熔融塩との組み合わせが開示されている。また、特開平10-83821号公報、特開2000-3620号公報、及び特開2000-11753号公報では、イミダゾリウム化合物と酸あるいは酸モノマーから合成される脂肪族熔融塩型ポリマーが開示されている。また、A. Noda ら, *Electrochim Acta*, Vol.45, 1265 (2000) 及び特開平11-86632号公報には、ビニル系ポリマーと熔融塩との組成物が開示されている。しかし、これらの組成物では、主鎖が炭化水素系脂肪族基を主とするポリマーを用いているため、耐酸化劣化性など耐久性に問題があった。

例えば、特開平 11-306858 号公報などには、フッ化ビニリデン系高分子とイミダゾリウム塩の組成物が開示されている。また、J. Electrochem. Soc., Vol. 147, 34 (2000)、Electrochimica Acta, Vol. 46, 1703 (2001) 及び特開平 11-86632 号公報などには、酸基を有するパーフルオロ系ポリマーと熔融塩との組成物が示されている。しかし、フッ素系のポリマーを用いた場合、耐久性は良いことが予想されるが、コスト及びフッ素系ポリマー製造時の環境負荷が大きい問題がある。従って、安価で耐久性の良い炭化水素系ポリマーを用いたものが求められていた。

特開平 10-265673 号公報には、非フッ素系の高分子化合物でイオン性液体を固体化させた高分子化合物複合体が開示されている。しかし、耐酸化劣化性などの耐久性に優れる芳香族ポリエーテルケトンと熔融塩とが組み合わされた電解質組成物についての記述はなく、これまでに知られていない。また、汎用樹脂の一つで安価なポリマーであるポリスチレン系の高分子化合物と熔融塩とが組み合わされた電解質組成物についての記述もない。

また、芳香族ポリエーテルスルホンは、耐酸化劣化性などの耐久性に優れ、安価なポリマーであるが、これまで、熔融塩と組み合わされた電解質組成物は知られていない。

## 発明の開示

本発明の目的は、安価で耐久性があり、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示す、芳香族高分子化合物と熔融塩とからなる高分子電解質組成物、高分子電解質膜及びその製造法を提供することである。

本発明の上記目的を達成するための大きな障害として、耐酸化劣化性などの耐久性に優れる芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンは、熔融塩と混合し難く、熔融塩がブリードアウトするなど、安定した組成物とならないことがある。

本発明者らは、陽イオン交換基が導入された芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンを用いることにより、芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンとアンモニウム系熔融塩とが安定な組成物となることを

見出し本発明に至った。

また、芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンは、耐酸化劣化性などの耐久性に優れ、安価なポリマーであるが、液状である溶融塩を含有させると、高温時に膜などの成型体が可塑化されて強度が低下することがある。

従って、本発明は、安価で耐久性があり、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示すと共に、高温でも構造保持性に優れた高分子電解質組成物、高分子電解質膜及びその製造法を提供することも目的とする。

本発明者らは、陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体と、アンモニウム系溶融塩が、高温でも構造保持性に優れた安定な組成物を形成することを見出し本発明に至った。

また、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の合成法としては、ハロゲン末端を有するプレポリマーと水酸基末端を有するプレポリマーとを反応させる、両セグメントとも芳香族ポリエーテルスルホンのブロック共重合体の合成法が知られている。このハロゲン末端を有するプレポリマーとしては、殆どフッ素末端であるプレポリマーが用いられており、塩素末端を用いた場合は、エーテル交換反応が生じてランダム共重合体となり、ブロック共重合体の合成が困難であることが、例えば、Z. Wang ら, Polym. Int., Vol. 50, 249 (2001) などに報告されている。しかし、フッ素末端プレポリマーを合成するためには、高価な芳香族ジフルオロ化合物を多量に用いる必要があった。

エーテル交換反応を防ぐ目的で、プレポリマーの末端に特定な基を導入してブロック共重合体を合成することも行われている。例えば、特開昭64-9230号公報には、末端に活性クロロメチル基を導入したプレポリマーを用いた方法が開示されている。また、Y. Bourgeoisら, Polymer, Vol. 37, 5503 (1996) には、アミノ末端プレポリマーと酸無水物末端プレポリマーとからイミド結合を生成させる方法が開示されている。

しかし、これらの方法では、異種の結合基を分子鎖中に含むことになり、耐熱性や耐水性が低下するなどの観点から好ましくない。

従って、本発明は、異種の結合基を分子鎖中に含まない芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を安価に製造し得る方法を提供することも目的とする。

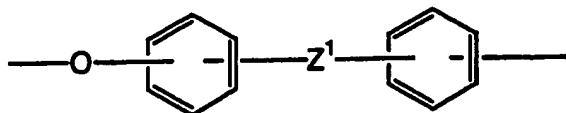
また、安価なポリマーであるポリスチレンも、溶融塩と混合し難く、溶融塩がブリードアウトするなど、安定した組成物とならないことがあるが、陽イオン交換基を含有するポリスチレン系高分子化合物を用いることにより、ポリスチレン系高分子化合物とアンモニウム系溶融塩とが安定な組成物となることを見出し本発明に至った。

本発明は、上述の目的を、下記の高分子電解質組成物、高分子電解質膜及びその製造法、並びに芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法を提供することにより、達成したものである。

本発明は、カルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物と、溶融塩とからなることを特徴とする高分子電解質組成物を提供するものである。

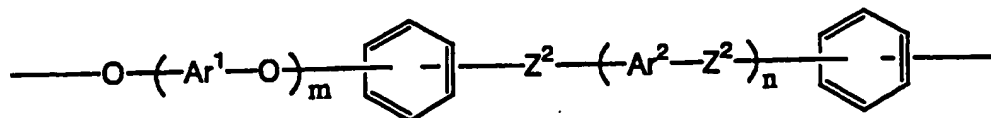
上記芳香族高分子化合物は、下記化学式（１）及び／又は下記化学式（２）で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有するものが好ましい。

化学式（１）



（式中、 $Z^1$  は  $C=O$  又は  $O=S=O$  を示す。）

化学式（２）

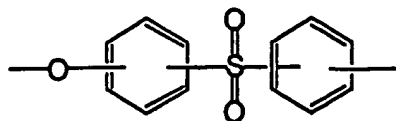


（式中、 $m$  は 0、1 又は 2 であり、 $n$  は 0 又は 1 であり、 $Z^2$  は  $C=O$  又は  $O=S=O$  を示し、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は独立に 2 価の芳香族基を示す。）

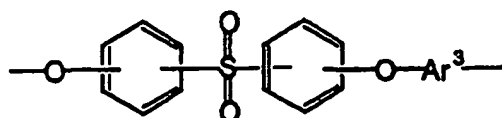
また、上記芳香族高分子化合物は、下記化学式（３）及び／又は下記化学式（４）で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエー

テルスルホンが好ましい。

化学式(3)



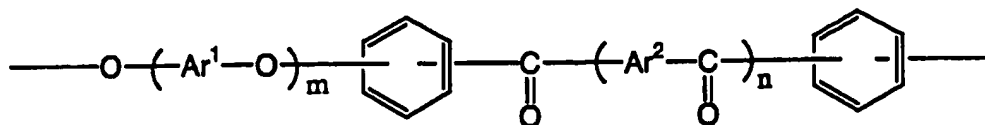
化学式(4)



(式中、 $Ar^3$  は2価の芳香族基を示す。)

また、上記芳香族高分子化合物は、下記化学式(5)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンが好ましい。

化学式(5)



(式中、 $m$ は0、1又は2であり、 $n$ は0又は1であり、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は独立に2価の芳香族基を示す。)

また、上記芳香族高分子化合物は、陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体が好ましい。

また、本発明は、上記の本発明の高分子電解質組成物からなることを特徴とする高分子電解質膜を提供するものである。

また、本発明は、上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、溶媒を乾燥除去することを特徴とする上記の本発明の高分子電解質組成物を製造する方法を提供するものである。

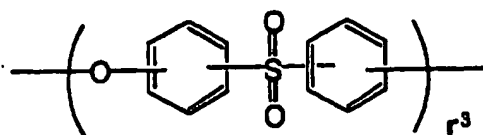
また、本発明は、上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、流延し、溶媒を乾燥除去することを特徴とする上記の本

発明の高分子電解質膜を製造する方法を提供するものである。

また、本発明は、上記溶融塩に上記芳香族高分子化合物の成形体を浸漬して、該溶融塩を該芳香族高分子化合物中に浸透させることを特徴とする上記の本発明の高分子電解質組成物乃至高分子電解質膜を製造する方法を提供するものである。

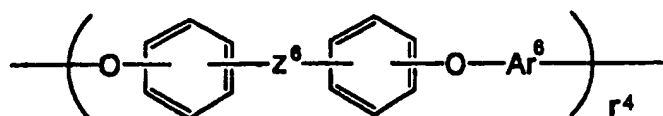
また、本発明は、本発明で用いられる上記芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の好ましい製造法として、下記化学式(10)で表されるセグメント(a)と下記化学式(11)で表されるセグメント(b)とからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法において、上記セグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)と、上記セグメント(b)を有し且つ少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー(B)とを溶液中で反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法を提供するものである。

化学式(10)



(式中、 $r^3$  は5～1500の整数を示す。)

化学式(11)

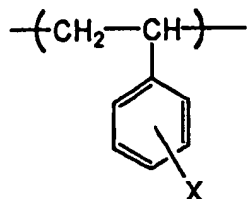


(式中、 $\text{Z}^6$  は $\text{C}=\text{O}$ 又は $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ を示し、 $\text{Ar}^6$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される2価の芳香族基を示し、 $r^4$  は5～300の整数を示す。)

また、本発明は、下記化学式(12)及び／又は下記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物と、溶融塩とからなることを特徴とする高分子電解質組成物を提供するものである。

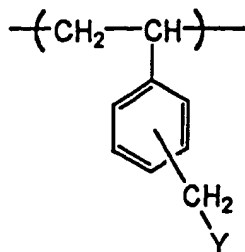


化学式 (12)



(式中、Xは陽イオン交換基を示す。)

化学式 (13)



(式中、Yは陽イオン交換基を示す。)

#### 図面の簡単な説明

図1は、後記実施例3で得られた本発明の高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

図2は、後記参考例1で得られたBPS-2膜とPHEMA膜の耐熱性の比較結果を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

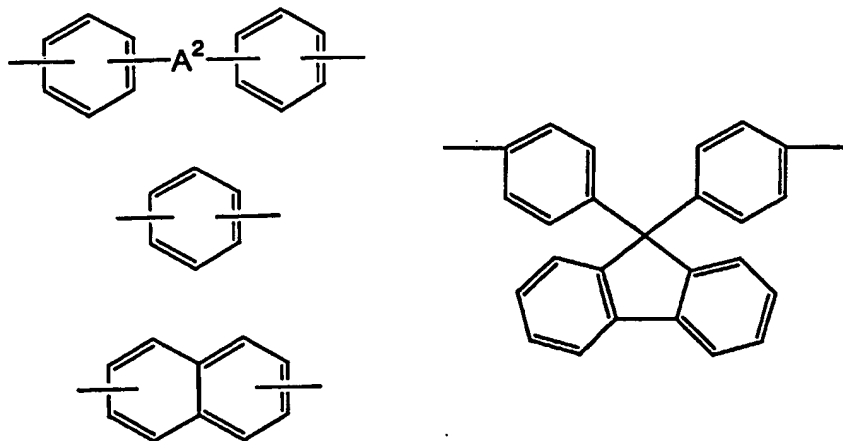
本発明で用いられるカルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物としては、上記化学式(1)及び／又は上記化学式(2)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物が好ましく、特に、上記化学式(3)及び／又は上記化学式(4)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、上記化学式(5)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、及び、陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとか

らなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体が好ましい。

本発明で用いられる上記の「化学式（３）及び／又は化学式（４）で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン」について更に説明する。

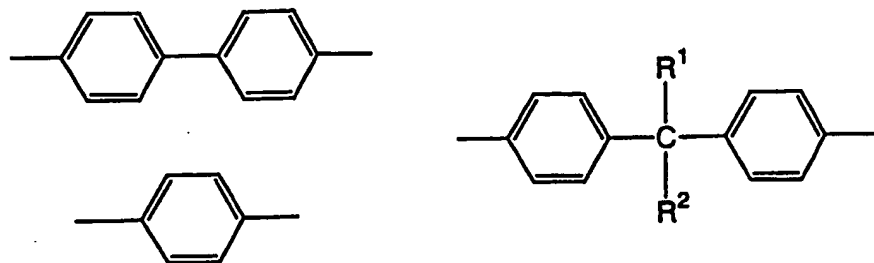
上記芳香族ポリエーテルスルホンは、共重合体の場合、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。

化学式（４）中の  $A^1$  で示される２価の芳香族基としては、下記式で表されるものを好ましく挙げることができる。



（式中、 $A^2$  は単結合、 $-O-$ 又は $-C(R^1)(R^2)-$ を示す。）

これらの中でも、下記式で表されるものが特に好ましい。



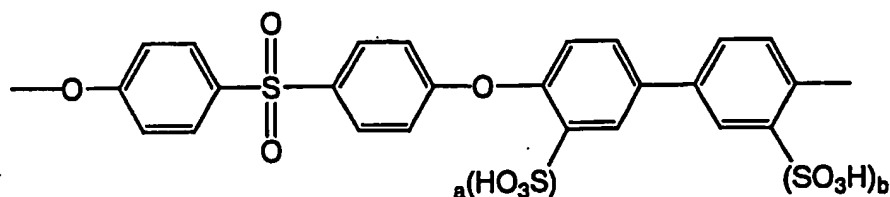
（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ハロゲン原子又は陽イオン交換基で置換されていてもよい。）

上記芳香族ポリエーテルスルホンが含有する陽イオン交換基としては、スルホ

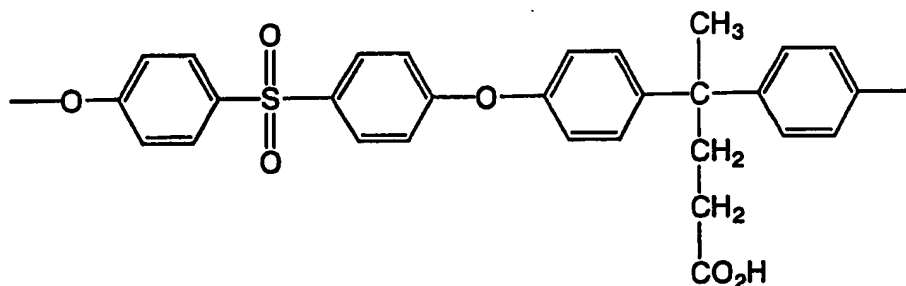
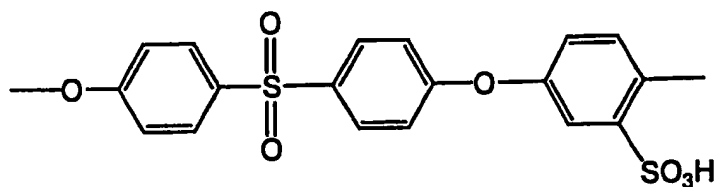
ン酸基又はカルボン酸基を好ましく挙げることができる。

該陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンは、イオン交換容量が0.3～7ミリ当量/g、特に0.4～7ミリ当量/gであることが好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、後述する溶融塩と十分混合せず、組成物から溶融塩のブリードアウトが生じ易い。

上記陽イオン交換基の位置は特に限定されない。例えば、陽イオン交換基が化学式(4)中のAr<sup>3</sup>に含有されている芳香族ポリエーテルスルホンの構造単位として、下記式で表されるものを挙げることができる。

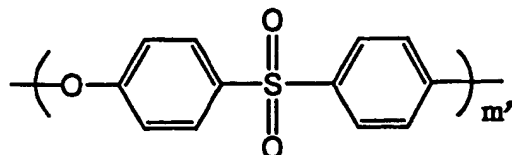


(式中、a及びbは、独立に0又は1であり、同時に0とはならない。)



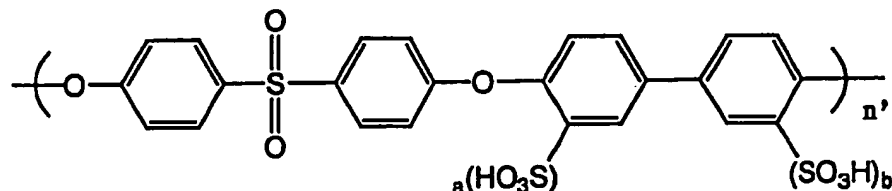
上記芳香族ポリエーテルスルホンがブロック共重合体の場合、下記化学式(14)で表される疎水性セグメントと下記化学式(15)で表される親水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を好ましく挙げることができる。

## 化学式 (14)



(式中、 $m'$  は3～1500の整数を示す。)

## 化学式 (15)



(式中、 $n'$  は3～1500の整数を示す。 $a$ 及び $b$ は、独立に0又は1であり、同時に0とはならない。)

本発明に用いられる陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、下記の(1)又は(2)の方法などで合成することが可能である。

(1) 予めポリマーを合成した後、陽イオン交換基を導入する方法

(2) 陽イオン交換基を含有するモノマーを原料として、陽イオン交換基が導入された芳香族ポリエーテルスルホン合成する方法

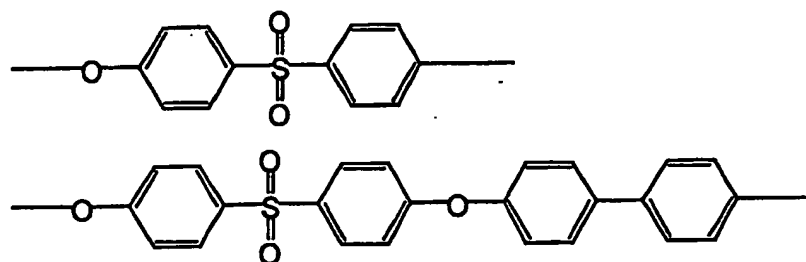
芳香族ポリエーテルスルホンの合成法は、すでに公知であり、例えば、R. N. Johnsonら, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967)、特公昭46-21458号公報などに開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との反応によって合成される。

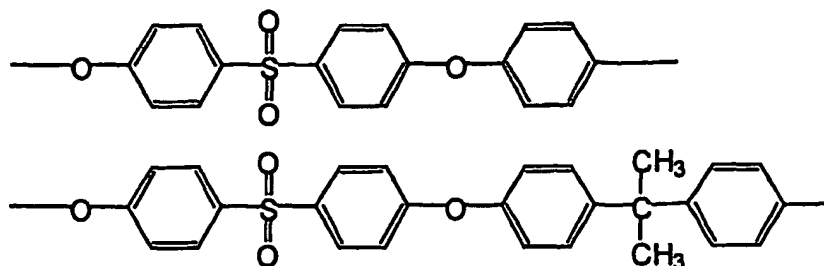
芳香族ポリエーテルスルホンの合成に用いられる芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-フルオロフェニル)スルホンなどのビス(ハロゲン化フェニル)スルホンを挙げることができ、反応性及び入手の容易さの点からビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンが好ましい。

また、芳香族ポリエーテルスルホンの合成に用いられる二価フェノールとして

は、ハイドロキノン、レゾルシノールなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノールなどのジヒドロキシビフェニル類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビスフェニルエーテル類、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビスフェニルプロパン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのビスフェニルメタン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェニルスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビスフェニルスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどのビスフェニルケトン類、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのビスフェニルヘキサフルオロプロパン類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのビスフェニルフルオレン類を挙げることができ、これらの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく用いられる。単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。中でも、ハイドロキノン、4, 4'-ビフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく挙げられる。

上記の原料から合成される芳香族ポリエーテルスルホンは、例えば、下記の構造単位を有するものなどがある。





上記芳香族ポリエーテルスルホンのランダム共重合体は、特公昭62-28169号公報などに示されているように、2種類以上の二価フェノールを用いて一度に芳香族ポリエーテルスルホンを合成することができる。

また、上記芳香族ポリエーテルスルホンのブロック共重合体の合成方法も公知であり、例えば、Z. Wang ら, Polym. Int., Vol. 50, 249 (2001) などに記載されているように、予め共重合化反応可能なようにハライドあるいはフェノール末端を有する両成分のプレポリマーを各々合成し、両者を反応させることによって合成できる。あるいは、特開昭63-258930号公報に記載のように、より反応性の高い連結基を用いて、両成分のプレポリマーを連結することによって合成できる。

上記未スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンは、溶液粘度 $\eta_{sp}/c$  (N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5 g/dLの濃度で測定) が0.1~5、特に0.2~4のものが好ましい。

予め合成した芳香族ポリエーテルスルホンへの陽イオン交換基の導入方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

スルホン酸基の導入は、特開昭61-43630号公報、J. Membr. Sci., Vol. 83, 211 (1993) などに記載されているように、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸などの公知のスルホン化剤と反応することによって達成することができる。

例えば、特開昭61-43630号公報では、スルホニル基のような電子吸引基と結合していない芳香環を有する芳香族ポリエーテルスルホンを硫酸に溶解させ、数時間攪拌することにより、電子吸引基と結合していない芳香環が選択的にスルホン化されることが記載されている。

また、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol. 34, 2421 (1996) などに

記載されているように、リチオ化後、スルホン酸へと変換しても良い。具体的には、芳香族ポリエーテルスルホンをブチルリチウムなどでリチオ化し、 $\text{SO}_2$ と反応させた後、塩酸処理を行うことによって、スルホン酸基を導入した芳香族ポリエーテルスルホンを得ることができる。

一方、カルボン酸基の導入は、例えば、Polymer, Vol. 27, 1626 (1986)などに記載の方法で達成できる。具体的には、芳香族ポリエーテルスルホンをブチルリチウムなどでリチオ化し、 $\text{CO}_2$ と反応させた後、塩酸処理を行うことによって、カルボン酸基を導入した芳香族ポリエーテルスルホンを得ることができる。

陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンは、陽イオン交換基を含有するモノマーを原料とすることによっても合成できる。

例えば、スルホン酸基を含有するモノマーを原料とする場合は、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol. 31, 853 (1993)、U S P 2000/0021764A1に記載されている方法で合成することができる。具体的には、3, 3'-スルホニルビス(6-ヒドロキシベンゼンスルホン酸)、3, 3'-スルホニルビス(6-フルオロベンゼンスルホン酸)、3, 3'-スルホニルビス(6-クロロベンゼンスルホン酸)などのスルホン酸基を含有するモノマーを用い、上述の芳香族ポリエーテルスルホンと同様に合成される。また、スルホン酸基を含有するモノマーから合成されたスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンは、上述のスルホン酸基の導入方法を用いて、さらに多くのスルホン酸基が導入されても良い。

また、カルボン酸基を含有するモノマーを原料とする場合は、Polymer, Vol. 42, 5973 (2001) や、Polymer, Vol. 34, 2836 (1993)に記載の方法で合成できる。具体的には、5-[(4-フルオロフェニル)スルホニル]-2-フルオロ安息香酸やジフェノール酸などのカルボン酸を有するモノマーを用い、上述の芳香族ポリエーテルスルホンと同様に合成される。

次に、本発明で用いられる上記の「化学式(5)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトン」について更に説明する。

陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンは、上述の陽イオン交換

基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンと同様、下記の(1)又は(2)の方法などで合成することが可能である。

(1) 予めポリマーを合成した後、陽イオン交換基を導入する方法

(2) 陽イオン交換基を含有するモノマーを原料として、陽イオン交換基が導入された芳香族ポリエーテルケトン合成する方法

芳香族ポリエーテルケトンの合成法は、すでに公知であり、例えば、R. N. Johnsonら、J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967)、特開昭54-90296号公報などに開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との反応によって合成される。

芳香族ポリエーテルケトンの合成に用いられる芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)ケトン、ビス(4-フルオロフェニル)ケトン、ビス(4-ブロモフェニル)ケトン、ビス(4-ヨードフェニル)ケトン、ビス(2-クロロフェニル)ケトン、ビス(2-ブロモフェニル)ケトン、ビス(2-フルオロフェニル)ケトン、1,4-ビス-(4-クロロベンゾイル)ベンゼン、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ビフェニルなどを挙げることができ、ビス(4-クロロフェニル)ケトン、ビス(4-フルオロフェニル)ケトンが好ましい。

また、芳香族ポリエーテルケトンの合成に用いられる二価フェノールとしては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどを挙げることができ、これらの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく用いられる。単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。中でも、ハイドロキノン、4,4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく挙げられる。

芳香族ポリエーテルケトンは、例えば、Y. Iwakuraら、J. Polym. Sci., A-1, Vol. 6, 3345 (1968)、特開平6-263871号公報などに示されているように、芳香族ジカルボン酸ジハライド類と芳香族エーテルとのFriedel-Crafts重縮

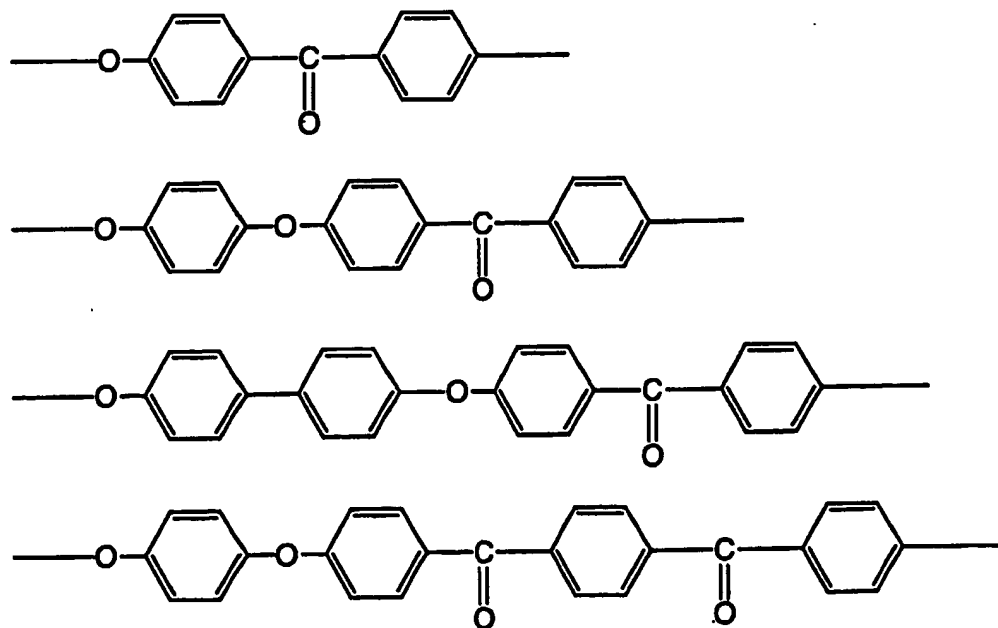


合反応によっても合成できる。

上記の合成に用いられる芳香族ジカルボン酸ジハライド類としては、例えば、テレフタロイルジクロライド、イソフタロイルジクロライド、4，4′-オキシビスベンゾイルジクロライド、4，4′-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2，2′-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2，6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、2，7-ナフタレンジカルボン酸ジクロライドなどを好ましく挙げることができる。

また、上記の合成に用いられる芳香族エーテルとしては、例えば、ジフェニルエーテル、1，4-ビスフェノキシベンゼン、4，4′-ビスフェノキシビフェニル、4，4′-ビスフェノキシベンゾフェノンなどが好ましく挙げられる。

上記の原料から合成される芳香族ポリエーテルケトンは、例えば、下記の構造単位を有するものなどがある。



芳香族ポリエーテルケトン中の上記化学式(5)で表される構造単位は、必ずしも1種に限らず、3種以上のモノマーから合成することにより、上記化学式(5)で表される2種以上の構造単位を有する芳香族ポリエーテルケトンであっても良い。また、それら2種以上の構造単位を有する芳香族ポリエーテルケトンは、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であっても良い。

予め合成した芳香族ポリエーテルケトンへの陽イオン交換基の導入方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

該陽イオン交換基としては、スルホン酸基又はカルボン酸基が好ましい。

スルホン酸基の導入は、特開昭57-25328号公報、特開昭63-291920号公報、特開平6-93114号公報、J. Membr. Sci., Vol. 199, 167 (2002)、J. Membr. Sci., Vol. 173, 17 (2000)、Polymer, Vol. 28, 1009 (1987)、Solid State Ionics, Vol. 106, 219 (1998)、Br. Polym. J., Vol. 17, 4 (1985)などに記載されているように、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸などの公知のスルホン化剤と反応することによって達成することができる。

例えば、特開昭57-25328号公報では、カルボニル基と結合していない芳香環を有する芳香族ポリエーテルケトンを硫酸に溶解させ、数時間攪拌することにより、カルボニル基と結合していない芳香環が選択的にスルホン化されることが記載されている。また、特表平11-502245号公報には、ポリエーテルケトンをまず94～97%の硫酸に溶解し、その後、発煙硫酸やクロロスルホン酸などのスルホン化剤を添加して硫酸濃度を高めることにより、カルボニル基と結合した芳香環もスルホン化させる方法が記載されている。

一方、カルボン酸基の導入は、例えば、Macromolecules, Vol. 26, 5295 (1993)などに記載の方法で達成できる。具体的には、メチルハイドロキノンを用いて合成したメチル化芳香族ポリエーテルケトンを臭素でジブロモ化し、そのジブロモメチル基を加水分解してアルデヒド基に変換し、さらに亜塩素酸ナトリウムで酸化することにより、カルボン酸基を導入した芳香族ポリエーテルケトンを得ることができる。

陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンは、陽イオン交換基を含有するモノマーを原料とすることによっても合成できる。

例えば、スルホン酸基を含有するモノマーを原料とする場合は、Polym. Int., Vol. 50, 812, (2001)に記載されている方法で合成することができる。具体的には、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)とハイドロキノンから、上述の芳香族ポリエーテルケトンと同様に合成される。また、スルホン酸基を含有するモノマーから合成されたスルホン酸基を含有する

芳香族ポリエーテルケトンは、上述のスルホン酸基の導入方法を用いて、さらに多くのスルホン酸基が導入されても良い。

上記の陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンも、イオン交換容量が0.3～7ミリ当量/gであることが好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、後述する溶融塩と十分混合せず、組成物から溶融塩のブリードアウトが生じ易い。

次に、本発明で用いられる上記の「陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体」について更に説明する。

陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体は、下記の(1)又は(2)の方法などで合成することが可能である。

(1) 陽イオン交換基を含有しないブロック共重合体を予め合成した後、陽イオン交換基を選択的に導入することによって親水性セグメントを形成する方法

(2) 疎水性セグメントプレポリマーと陽イオン交換基を含有する親水性セグメントプレポリマーを各々予め合成し、両者を反応させてブロック共重合体とする方法

芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体の合成に用いられる疎水性セグメントプレポリマー及び親水性セグメントプレポリマーあるいは陽イオン交換基導入後に親水性セグメントを形成するプレポリマーは、芳香族ポリエーテルスルホン及び芳香族ポリエーテルケトンとして良く知られており、例えば、R.N. Johnsonら, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967)、特公昭46-21458号公報や特開昭54-90296号公報などに開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との反応によって合成することができる。

上記合成に用いられる芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-ブromofenil)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-ク

クロフェニル) スルホン、ビス(2-フルオロフェニル) スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル) スルホン、ビス(2-メチル-4-フルオロフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-クロロフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-フルオロフェニル) スルホン、ビス(4-クロロフェニル) ケトン、ビス(4-フルオロフェニル) ケトン、ビス(4-ブロモフェニル) ケトン、ビス(4-ヨードフェニル) ケトン、ビス(2-クロロフェニル) ケトン、ビス(2-ブロモフェニル) ケトン、ビス(2-フルオロフェニル) ケトン、1, 4-ビス-(4-クロロベンゾイル) ベンゼン、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル) ビフェニルなどを挙げることができ、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの中で、好ましくはビス(4-クロロフェニル) スルホン、ビス(4-フルオロフェニル) スルホン、ビス(4-クロロフェニル) ケトン、ビス(4-フルオロフェニル) ケトンなどを挙げることができる。

また、上記合成に用いられる二価フェノールとしては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、レゾルシノール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル) エーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレンなどを挙げることができ、これらの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく用いられる。単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。中でも、ハイドロキノン、4, 4'-ビフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(4-ヒドロキシフ

ェニル) ケトンなどの2カリウム塩、2ナトリウム塩が好ましく挙げられる。

各セグメントのプレポリマーの合成時、上記の二価フェノール又は芳香族ジハライド類の何れか一方を過剰に用いることにより、分子量の調整及びブロック共重合体の合成に利用される末端基の形成が行われる。あるいは、二価フェノールと芳香族ジハライド類を等モル用いる場合は、分子量の調整及びブロック共重合体の合成に必要な末端基の形成のために、フェノール、クレゾール、4-フェニルフェノール、3-フェニルフェノールなどの一価フェノール、あるいは、4-クロロフェニルフェニルスルホン、1-クロロ-4-ニトロベンゼン、1-クロロ-2-ニトロベンゼン、1-クロロ-3-ニトロベンゼン、4-フルオロベンゾフェノン、1-フルオロ-4-ニトロベンゼン、1-フルオロ-2-ニトロベンゼン、1-フルオロ-3-ニトロベンゼンなどの芳香族ハライドの何れか一方を添加しても良い。

また、芳香族ポリエーテルケトンは、例えば、Y. Iwakura ら, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 6, 3345 (1968)、特開平6-263871号公報などに示されているように、芳香族ジカルボン酸ジハライド類と芳香族エーテルとのFriedel-Crafts重縮合反応によっても合成できる。

上記合成に用いられる芳香族ジカルボン酸ジハライド類としては、例えば、テレフタロイルジクロライド、イソフタロイルジクロライド、4, 4'-オキシビスベンゾイルジクロライド、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、2, 7-ナフタレンジカルボン酸ジクロライドなどを好ましく挙げることができる。

また、上記合成に用いられる芳香族エーテルとしては、ジフェニルエーテル、1, 4-ビスフェノキシベンゼン、4, 4'-ビスフェノキシビフェニル、4, 4'-ビスフェノキシベンゾフェノンなどが好ましく挙げられる。

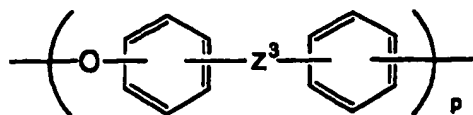
各セグメントのプレポリマーの重合度は、3~1500の範囲であり、より好ましくは、5~1000の範囲である。重合度が3より小さいとプレポリマーを用いて合成されるブロック共重合体の特性が発現し難くなり、一方、1500を超えると後のブロック共重合体の合成が困難となる。

本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体が含有する陽イオン交換基としては、スルホン酸基又はカルボン酸基が好ましい。

本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体の陽イオン交換基がスルホン酸基の場合は、未スルホン化ブロック共重合体を予め合成した後に選択的にスルホン化する方法、あるいは、疎水性セグメントプレポリマーとスルホン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーを各々予め合成した後に両者を反応させてブロック共重合体とする方法により、親水性セグメントにスルホン酸基を含有するブロック共重合体を得ることができる。

未スルホン化ブロック共重合体を予め合成した後に選択的にスルホン化する方法によって、スルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体を得る場合、選択的にスルホン化して親水性セグメントを形成させるために、疎水性セグメントを構成する芳香環は、電子吸引性基と結合している必要がある。この場合、もっとも好ましい疎水性セグメントのプレポリマーは、下記化学式（６）で表される構造単位を有するものである。

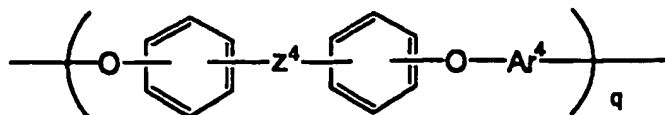
化学式（６）



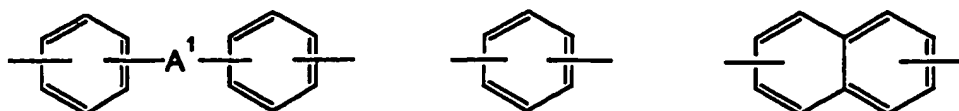
（式中、 $Z^s$  は  $\text{C}=\text{O}$  又は  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  を示し、 $p$  は 3～1500 の整数を示す。）

一方、スルホン化後に親水性セグメントとなるプレポリマーは、芳香族ジハライドと、上記の二価フェノールの内で芳香環が電子吸引性基と結合していない二価フェノールとから合成されている必要があり、下記化学式（７）で表される構造単位を有するものが最も好ましい。

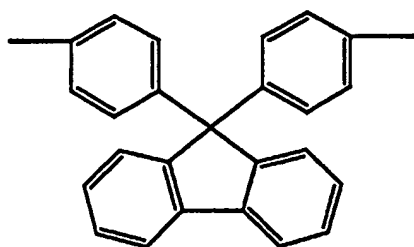
## 化学式 (7)



(式中、 $\text{Z}^4$  は  $\text{C}=\text{O}$  又は  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  を示し、 $q$  は 3 ~ 1500 の整数を示す。 $\text{Ar}^4$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される 2 価の芳香族基を示し、好ましくは



又は



を示し、 $\text{A}^1$  は単結合、 $\text{O}$  又は  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  を示す。)

疎水性セグメントプレポリマー及びスルホン化後に親水性セグメントとなるプレポリマーは、該当する構造を有する市販ポリマーを用いても良く、また、市販ポリマーを上記の二価フェノールのアルカリ金属塩や後述する一価フェノールと、R. N. Johnson ら, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特公昭 46-21458 号公報に記載のポリエテルスルホン合成と同じ条件で、エーテル交換反応させることにより、分子量及び末端基調節したものを用いても良い。

上述の疎水性セグメントプレポリマーとスルホン化後に親水性セグメントとなるプレポリマーから構成される未スルホン化ブロック共重合体は、Z. Wu ら, Angew. Makromol. Chem., Vol. 173, 163 (1989)、Z. Wu ら, Polym. Int., Vol. 50, 249

(2001) などに記載の方法で、ハロゲン末端基又はフェノールアルキル金属塩末端基を有する上述の疎水性セグメントプレポリマーと、その末端基に対応する末端基を有する上述のスルホン化後に親水性セグメントとなるプレポリマーを反応

させることにより合成される。また、両方ともフェノールアルカリ金属塩末端基のセグメントプレポリマーと連結剤を同様な方法で反応して合成することもできる。このような連結剤としては、例えば、上述の芳香族ジハライドを挙げることができ、好ましくは、反応性の高い「ハロゲンがフッ素である芳香族ジハライド」である。

ポリエーテルスルホン又はポリエーテルケトンのスルホン化する方法は公知であり、上記のようにして得られる未スルホン化ブロック共重合体に、例えば、特開昭57-25328号公報、特開昭61-36781号公報、特公平1-54323号公報、特公平2-17571号公報などに記載の方法を適用し、電子吸引性基の結合していない芳香環を選択的にスルホン化することで親水性セグメントを形成でき、本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体を得ることができる。

本発明におけるスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体は、疎水性セグメントプレポリマーとスルホン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーを各々予め合成した後に、上述の未スルホン化ブロック共重合体の合成と同様の方法で両者を反応させてブロック共重合体とすることによっても合成できる。

スルホン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーは、上述のスルホン化後に親水性セグメントとなるプレポリマーをブロック共重合体にする前にスルホン化する方法、あるいは、スルホン酸基を含有するモノマーを用いて合成する方法で得ることができる。この場合、親水性セグメントプレポリマーは、電子吸引性基と結合していない芳香環のみならず、電子吸引性基と結合している芳香環がスルホン化されていても問題ない。

上述の親水性セグメントプレポリマーは、上述の公知のスルホン化法によってプレポリマーをスルホン化して得ることができる。また、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol. 34, 2421 (1996)などに記載されているように、プレポリマーをブチルリチウムなどでリチオ化し、 $\text{SO}_2$ と反応させた後、塩酸処理を行うことによっても、スルホン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーを合成できる。



また、上述の親水性セグメントプレポリマーは、スルホン酸基を含有するモノマーから合成することもできる。例えば、M. Uedaら、J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., Vol. 31, 853 (1993) などに記載の 5, 5'-スルホニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、F. Wangら、Macromol. Chem. Phys., Vol. 199, 1421 (1998) や D. Ganら、Polym. Int., Vol. 50, 812 (2001) に記載の 5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) のようなすでにスルホン化された芳香族ジハライドを用いて、スルホン酸基含有親水性セグメントプレポリマーを合成できる。この親水性セグメントは、上述のスルホン酸基の導入方法を用いて、さらに多くのスルホン酸基が導入されても良い。

本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体の陽イオン交換基がカルボン酸基の場合は、未カルボキシル化ブロック共重合体を予め合成した後にカルボキシル化する方法、あるいは、疎水性セグメントプレポリマーとカルボン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーを各々予め合成した後に両者を反応させてブロック共重合体とする方法で、親水性セグメントにカルボン酸基を含有するブロック共重合体を得ることができる。

未カルボキシル化ブロック共重合体を予め合成した後にカルボキシル化する方法によって本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体を得る場合、カルボン酸基の導入は、例えば、Macromolecules, Vol. 26, 5295 (1993) などに記載されている方法で達成できる。疎水性セグメントプレポリマーとメチルヒドロキノンを用いて合成したプレポリマーから、上述の未スルホン化ブロック共重合体の合成と同様にして未カルボキシル化ブロック共重合体を合成しておき、メチルヒドロキノン由来のメチル基を臭素でジブロモ化し、そのジブロモメチル基を加水分解してアルデヒド基に変換し、さらに亜塩素酸ナトリウムで酸化することにより、親水性セグメントにカルボン酸基を含有するブロック共重合体を合成できる。

疎水性セグメントプレポリマーとカルボン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーを各々予め合成した後に両者を反応させてブロック共重合体とする方法によって、本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び

／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体を得る場合、メチルヒドロキノンを用いて合成したプレポリマーを上述と同様の方法でカルボン酸基に変換して親水性セグメントプレポリマーとした後、疎水性セグメントプレポリマーと反応させることにより、親水性セグメントにカルボン酸基を含有するブロック共重合体を合成できる。

また、カルボン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーとして、Polymer, Vol. 27, 1626 (1986)などに記載の方法で合成したものをを用いて、疎水性セグメントプレポリマーと反応させてもよい。具体的には、プレポリマーをブチルリチウムなどでリチオ化し、 $\text{CO}_2$ と反応させた後、塩酸処理を行うことによって、カルボン酸基を含有する親水性セグメントプレポリマーが得られる。

さらに、カルボン酸基を含有するモノマーから合成した親水性セグメントプレポリマーを用いても本発明のブロック共重合体を得ることができる。そのようなプレポリマーは、例えば、Polymer, Vol. 42, 5973 (2001)や、Polymer, Vol. 34, 2836 (1993)に記載されているように、5-[(4-フルオロフェニル)スルホニル]-2-フルオロ安息香酸やジフェノール酸などのカルボン酸を有するモノマーから合成できる。

本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体は、イオン交換容量が0.1～10ミリ当量/gであることが好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、後述する熔融塩と十分混合せず、組成物から熔融塩のブリードアウトが生じ易い。

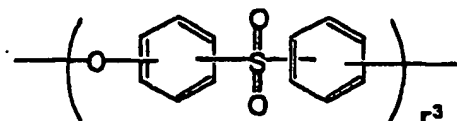
本発明における芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体の親水性セグメントの重量分率は、イオン交換容量が上記範囲を満たす範囲であれば特に制限はないが、例えば、0.05～0.95であることが好ましい。但し、親水性セグメントの重量分率＝親水性セグメントの重量／ブロック共重合体の重量という式で定義される。

本発明における未スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は未スルホン化芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体は、還元粘度 $\eta_{sp}/c$  (N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5 g/dLの濃度で測定)が0.1～3.0 dL/gのものであることが好ましい。

本発明で用いられる「カルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子」として、上述の芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び／又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体を用いた場合、特に、高温でも構造保持性に優れた高分子電解質組成物及び膜厚減の少ない高分子電解質膜を得ることができる。

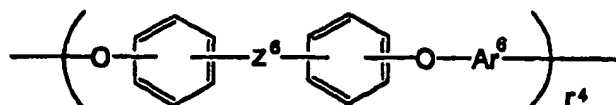
本発明で用いられる上記未スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、下記化学式(10)で表されるセグメント(a)と下記化学式(11)で表されるセグメント(b)とからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法において、上記セグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)と、上記セグメント(b)を有し且つ少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー(B)とを溶液中で反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法により、異種の結合基を分子鎖中に含まない芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を安価に製造することができる。

化学式(10)



(式中、 $r^3$  は5～1500の整数を示す。)

化学式(11)



(式中、 $Z^6$  はC=O又はO=S=Oを示し、 $Ar^6$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される2価の芳香族基を示し、 $r^4$  は5～300の整数を示す。)

上記芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)は、例えば、R. N. Johnsonら, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特公昭46-21458号公報に開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハ

ライド類との求核置換反応によって合成することができる。

上記二価フェノールとしては、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンを挙げることができる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどを挙げる  
ことができる。

上記芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス（４－クロロフェニル）スルホン、ビス（２－クロロフェニル）スルホン、ビス（２－メチル－４－クロロフェニル）スルホン、ビス（３，５－ジメチル－４－クロロフェニル）スルホンなどのクロルスルホンを挙げることができる。

上記化学式（１０）において、 $r^3$  は、５～１５００の整数、好ましくは５～１０００の整数である。

また、上記プレポリマー（Ａ）としては、住友化学工業（株）製「スミカエクセル（登録商標）」、BASF社製「ULTRASON（登録商標）」などの市販品を使用することもできる。

上記プレポリマー（Ｂ）の合成は、すでに公知であり、上述の化学式（１０）で示される芳香族ポリエーテルスルホンと同様な方法により、芳香族ジハライド類と過剰の二価フェノールのジアルカリ金属塩との反応によって合成することができる。

このとき用いられる二価フェノールは、芳香環に電子吸引基が結合していないものであり、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、４，４’－ビフェノール、２，２’－ビフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（２－ヒドロキシフェニル）エーテル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどを挙げることができ、単独あるいは２種以上を組み合わせ用いても良い。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。

また、芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス（４－クロロフェニル）スルホン、ビス（２－クロロフェニル）スルホン、ビス（２－メチル－４－クロロフェニル）スルホン、ビス（３，５－ジメチル－４－クロロフェニル）スルホンなどのクロルスルホンの他、ビス（４－クロロフェニル）ケトンを挙げることができる。

ビス（４－クロロフェニル）ケトンを用いた場合の上記プレポリマー（Ｂ）の合成は、例えば、特開平１０－１２０７４３号公報に記載されているように、上述のクロルスルホンを用いた場合と同様な方法で行うことができる。

上記化学式（１１）において、 $r^4$  は、５～３００の整数、好ましくは５～２００の整数である。

上記プレポリマー（Ｂ）は、ソルベイアドバンストポリマーズ（株）から「Radel（登録商標）」の商品名で市販されているビフェニル構造を有する芳香族ポリエーテルスルホン、「ユーデル（登録商標）」の商品名で市販されている芳香族ポリスルホンや、ビクトレックス・エムシー（株）から「Victrex（登録商標）」の商品名で市販されている芳香族ポリエーテルケトンと、上述の電子吸引基が芳香環に結合していない二価フェノールのアルカリ金属塩と反応させ、分子量調節及び末端基変性することによっても合成することができる。

ブロック共重合体の合成は、上記プレポリマー（Ａ）の溶液と上記プレポリマー（Ｂ）の溶液とを、好ましくは１２０～２００℃の範囲で、さらに好ましくは１３０～１９５℃の範囲で、特に好ましくは１４０～１９０℃の範囲で混合し、反応させることによって行うことができる。反応温度が１２０℃より低いと、反応が進行し難くなり、また２００℃より高いと、エーテル交換反応が進行し過ぎてランダム共重合体となり易い。反応時間は、１５分～４８時間の範囲であり、これより短いと、反応が不十分になり易く、一方長くなると、エーテル交換反応が進行し過ぎてランダム共重合体となり易い。

ブロック共重合体の合成において、上記のプレポリマーの溶液としては、該プレポリマーの合成された溶液をそのまま用いても良く、また合成溶液から単離されたプレポリマーを再度、溶媒に溶解したものを用いても良い。

但し、単離されたプレポリマー（Ｂ）を再度、溶媒に溶解した場合は、水酸基

をアルカリ金属塩に変換する必要がある。

ブロック共重合体の合成に用いられる溶媒としては、上記の両プレポリマーを溶解できるものである。例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を挙げることができる。

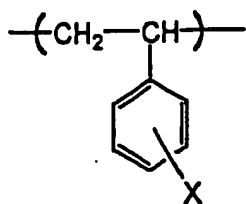
ブロック共重合体の合成において、ハロゲン末端基より、水酸基のアルカリ金属塩末端基が過剰となり、必要な分子量まで増大し難い場合がある。その場合は、ブロック共重合体合成後、その溶液に、必要量のビス(4-フルオロフェニル)スルホンを添加して、120～190℃の範囲で15分～48時間反応させることによって、分子量を増大させることが好ましい。このときのビス(4-フルオロフェニル)スルホンの添加量は、末端基のアンバランス分程度である。例えば、プレポリマー(B)の合成に使用される芳香族ジハライドのモル数に対して1/5以下の添加量である。

得られた反応溶液からのブロック共重合体の単離方法は、特に限定されず、例えば、水、アルコールなどの貧溶媒に投入し析出させる、あるいは、残存及び生成した無機塩をろ過することによって除いた後、溶媒を乾燥するなどの方法を用いることができる。

上述の本発明の製造法により得られた未スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、溶液粘度( $\eta_{sp}/c$ )が0.1～5であることが好ましい。

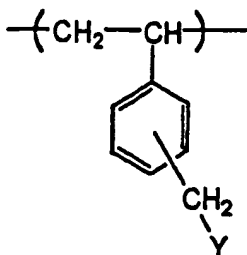
また、本発明の高分子電解質組成物は、「カルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物」の代わりに、下記化学式(12)及び／又は下記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を用いることもできる。

化学式(12)



(式中、Xは陽イオン交換基を示す。)

化学式(13)



(式中、Yは陽イオン交換基を示す。)

本発明に用いられるポリスチレン系高分子化合物は、上記化学式(12)及び／又は上記化学式(13)で表される構造単位を有するものであれば、単独重合体であっても、他の繰り返し単位を有する共重合体であっても構わない。

上記化学式(12)及び／又は上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物は、

(1) 陽イオン交換基を含有するモノマーを重合してポリマーを得る方法

(2) 予めポリマーを合成した後、陽イオン交換基を導入する方法

などで合成することが可能であり、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であっても良い。上記陽イオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基などを挙げることができる。

上記化学式(12)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物は、例えば、上記陽イオン交換基がスルホン酸基である場合は、スチレンスルホン酸もしくはその塩を単独重合又は他のモノマーと共重合させて得ることができる、上記陽イオン交換基がカルボン酸基である場合は、ビニル安息香酸もしくはその塩を単独重合又は他のモノマーと共重合させて得ることができる。

上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物は、例えば、ビニルベンジルスルホン酸もしくはその塩を単独重合又は他のモノマーと共重合させて得ることができる。

上記の共重合可能な他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル

又はメタクリル酸エステル類、ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエンなどが挙げられる。脂肪族共役ジエンとの共重合体においては、主鎖中の不飽和結合が水素添加により飽和されたものでも良い。

上記の予め合成したポリマーに、後から陽イオン交換基を導入する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。予め合成したポリマーに、後からスルホン酸基を導入することによって、スルホン酸基を含有する上記化学式(12)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得る方法としては、予め合成したポリスチレン又はスチレン単位を含有する共重合体を、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、アセチルサルフェートなどの公知のスルホン化剤と反応させる方法が挙げられる。

例えば、特表2002-509152号公報やEuropean Polymer Journal, Vol. 36, 61(2000)には、濃硫酸と無水酢酸から調製したアセチルサルフェートを用いて、スチレンー(エチレンーブチレン)ースチレントリブロック共重合体やスチレンー(エチレンープロピレン)ブロック共重合体にスルホン酸基を導入する方法が記載されている。

また、予め合成したポリマーに、後からカルボン酸基を導入することによって、カルボン酸基を含有する上記化学式(12)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得る方法としては、予め合成したポリスチレン又はスチレン単位を含有する共重合体を、まずFriedel-Crafts反応でアセチル化した後、そのアセチル基を酸化剤で酸化する方法が挙げられる。

例えば、Macromolecules, Vol. 28, 8702(1995)やEuropean Polymer Journal, Vol. 36, 61(2000)では、スチレンー(エチレンーブチレン)ースチレントリブロック共重合体やスチレンー(エチレンープロピレン)ブロック共重合体を塩化アセチルなどでアセチル化した後、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤でアセチル基を酸化することでカルボン酸基を導入する方法が記載されている。

一方、予め合成したポリスチレン又はスチレン単位を含有する共重合体をクロロメチルメチルエーテルでクロロメチル化した後、亜硫酸ナトリウムと反応させることによってスルホン酸基を導入する方法により、スルホン酸基を含有する上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得



ることができる。また、クロロメチルスチレンの単独重合又は他のモノマーと共重合させて得られるクロロメチル化ポリスチレン又はクロロメチル化スチレン単位を含有する共重合体を、亜硫酸ナトリウムと反応させてスルホン酸基を導入することによっても、スルホン酸基を含有する上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得ることができる。

特開2000-11755に記載されている方法を適用して、予め合成したポリスチレン又はスチレン単位を含有する共重合体を、クロロメチルメチルエーテルでクロロメチル化し、トリエチルホスファイトとの反応後、さらに加水分解することによって、ホスホン酸基を含有する上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得ることができる。また、クロロメチルスチレンの単独重合又は他のモノマーと共重合させて得られるクロロメチル化ポリスチレン又はクロロメチル化スチレン単位を含有する共重合体を、トリエチルホスファイトと反応させた後、さらに加水分解することによって、ホスホン酸基を含有する上記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物を得ることができる。

上記の予め合成されたポリマーは、スチレン又はクロロメチルスチレンの単独重合体であっても、それらと他のモノマーとの共重合体であっても良い。共重合体の構成単位となる他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル類、ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエンなどが挙げられる。脂肪族共役ジエンとの共重合体においては、主鎖中の不飽和結合が水素添加により飽和されたものでも良い。

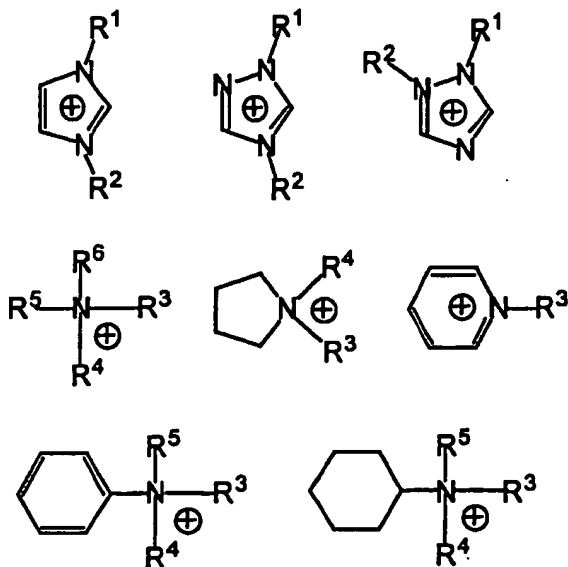
本発明における上記ポリスチレン系高分子化合物は、その重量平均分子量が、10,000~2,000,000であることが好ましく、重量平均分子量が上記下限より低いと、高分子電解質組成物又は高分子電解質膜の強度が小さくなり、好ましくない。

また、本発明における上記ポリスチレン系高分子化合物は、そのイオン交換容量が、0.3~7ミリ当量/gが好ましい。イオン交換容量が上記下限より低い

と、後述の溶融塩と十分混合せず、高分子電解質組成物から溶融塩のブリードアウトが生じるなど好ましくない。

本発明で用いられる溶融塩とは、融点が $100^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以下のものであり、すでに公知のものを使用することができ、カチオン成分とアニオン成分から構成される。室温で液状のもの、常温溶融塩、イオン性液体などが好ましく用いられる。

溶融塩を構成するカチオン成分は、溶融塩の安定性などの点から、アンモニウムイオンであることが好ましく、次のような構造のカチオンなどを挙げることができ、例えば、環構造を有するものでは、イミダゾール環、トリアゾール環、ピロリジン環、ピリジン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環及びこれらに置換基を有するものが好ましく用いられ、直鎖又は分岐アルキル基を有するものでは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基を有するものが好ましく用いられる。



〔ここで、 $R^1\sim R^6$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基を示す。また、環構造を有するものは、その環を構成する炭素原子に水素原子以外の置換基が結合していても良い。〕

溶融塩を構成するアニオン成分は、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、

カルボン酸、無機酸などが好ましい。具体的には、 $(CF_3SO_2)^-$ 、 $C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $HSO_3^-$ 、ハロゲンイオンなどを挙げることができる。

上記のアニオン及びカチオンから構成される溶融塩の合成法は、すでに公知であり、例えば、大野弘幸、「リチウム二次電池の技術革新と将来展望」、エヌ・ティー・エス、東京、p.79 (2001)、R.Hagiwaraら、J. Fluorine Chem., Vol. 105, 221 (2000)、J. Sunら、Electrochimica Acta, Vol.46, 1703 (2001)、P. Bonhote ら、Inorg. Chem., Vol.35, 1168 (1996)、D.R. McFarlaneら、Electrochim. Acta, Vol.45, 1271 (2000)などに記載されている方法を用いて合成される。

具体的には、塩基性窒素含有化合物及び／又はそのハロゲンとの塩と、酸及び／又はその金属塩とを反応させることによって得られる。

本発明で用いられる溶融塩としては、具体的には下記のもの好ましく挙げられる。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、2, 4-ルチジニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのトリ

フルオロメタンスルホネート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテートなどのトリフルオロアセテート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ビニルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、2, 4-ルチジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどのテトラフルオロボレート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートなどのヘキサフルオロホスフェート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-エチル-2-メチ

ルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド、1，2，3-トリメチルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド、1，2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド、1-メチルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド、2-メチルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチドなどのトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチド類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムメタンスルホネートなどのメタンスルホネート類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムアセテートなどのアセテート類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-ビニルイミダゾリウムナイトレートなどのナイトレート類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムナイトライト、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムナイトライトなどのナイトライト類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムサルファイト、1-メチルイミダゾリウムサルファイト、1-エチルイミダゾリウムサルファイト、1-ビニルイミダゾリウムサルファイトなどのサルファイト類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-メチルイミダゾリウムクロライド、1-エチルイミダゾリウムクロライド、1-ビニルイミダゾリウムクロライド、1，2-ジメチル-1，2，4-トリアゾリウムクロライド、1-ブチルピリジニウムクロライドなどのクロライド類。

1，3-ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-エチルイミダゾリウムブロマイド、1-ビニルイミダゾリウムブロマイド、1-ブチルピリジ

ニウムブロマイドなどのブロマイド類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ビニルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、2-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドなどのビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド類。

これらの中でも、イミダゾリウム塩類が、室温での粘性が低く、好ましい。具体的には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドなどが好ましい。

本発明において、高分子電解質組成物の製造は、

(1) 陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩との両方を溶解できる溶媒に、各々所定量溶解後、溶媒を乾燥除去することによって、達成することができ、また、

(2) 陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物の成形体を上記溶融塩に浸漬し、該溶融塩を該芳香族高分子化合物中に浸透させることによって、達成することができる。

上記の(2)における溶融塩は、上記芳香族高分子化合物を溶解しない溶媒の溶液として用いてもよい。この場合、該溶融塩溶液を上記芳香族高分子化合物中に浸透させた後、溶媒を乾燥除去することによって、高分子電解質組成物の製造を達成することができる。

上記の(1)及び(2)における溶媒の乾燥温度は、溶媒の沸点以上の温度～陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物又は上記溶融塩が分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、上記芳香族高分子化合物が芳香族ポリエーテルスルホンである場合は、0～200℃の温度で行うことができる。溶媒の乾燥は減圧下で行ってもよい。乾燥時間は、溶媒を除去するのに十分な時間であれば特に限定されず、例えば、2～100時間で行うのが好ましい。

本発明において、高分子電解質膜の製造は、

(1) 陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩との両方を溶解できる溶媒に、各々所定量溶解後、流延し、溶媒を乾燥除去することによって、達成することができ、また、

(2) 陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物の成形体を上記溶融塩に浸漬し、該溶融塩を該芳香族高分子化合物中に浸透させることによって、達成することができる。

上記の(2)における溶融塩は、上記芳香族高分子化合物を溶解しない溶媒の溶液として用いてもよい。この場合、該溶融塩溶液を上記芳香族高分子化合物中に浸透させた後、溶媒を乾燥除去することによって、高分子電解質膜の製造を達成することができる。

上記の(1)及び(2)における溶媒の乾燥温度は、溶媒の沸点以上の温度～陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物又は上記溶融塩が分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、上記芳香族高分子化合物が芳香族ポリエーテルスルホンである場合は、0～200℃の温度で行うことがで

きる。溶媒の乾燥は減圧下で行ってもよい。乾燥時間は、溶媒を除去するのに十分な時間であれば特に限定されず、例えば、2～100時間で行うのが好ましい。

本発明の高分子電解質組成物中の溶融塩の重量分率は、3～90重量%の範囲が好ましく、より好ましくは5～80重量%の範囲である。溶融塩がこの範囲より多いと膜などの成形体の形状を保持できなかつたり、溶融塩がブリードアウトするなど好ましくない。また、溶融塩が少ない場合は、イオン伝導性が低くなり好ましくない。

また、本発明の高分子電解質膜の溶融塩の重量分率は、同様に、3～90重量%の範囲が好ましく、より好ましくは5～80重量%の範囲である。溶融塩がこの範囲より多いと膜の形状を保持できなかつたり、溶融塩がブリードアウトするなど好ましくない。また、溶融塩が少ない場合は、イオン伝導性が低くなり好ましくない。

上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩との両成分を溶解させるのに用いられる溶媒は、基本的には、両成分を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、アミド系、スルホン系、アルコール系、エーテル系溶剤などが挙げられる。具体的には、水、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトン、テトラヒドロフランなどが好適に用いられる。乾燥除去できる温度が陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物や上記溶融塩の分解温度以下になる溶媒が好ましい。

陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子化合物の成形体としては、該芳香族高分子化合物の膜、繊維、不織布、フィラー、多孔膜などが挙げられる。

これらの成形体を、上記溶融塩に浸漬し、該溶融塩を芳香族高分子化合物中に浸透させる場合、浸漬させる温度は、溶融塩の融点以上の温度～陽イオン交換基を含有する上記芳香族高分子が溶融あるいは分解するまでの温度の範囲、又は溶



融塩の融点以上の温度～溶融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、上記芳香族高分子化合物が芳香族ポリエーテルスルホン又は芳香族ポリエーテルケトンである場合は0～250℃の温度で行うことができ、上記芳香族高分子化合物がポリスチレン系高分子化合物である場合は0～200℃の温度で行うことができる。

本発明においては、必要ならば、上記芳香族高分子化合物の陽イオン交換基の全部又はその一部が、ナトリウム塩、カリウム塩などの金属塩となっても良い。また、上記芳香族高分子の成形体は、繊維、多孔膜などで補強することができる。さらに、本発明の高分子電解質組成物には、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、白金、シリカゲル、シリカ、ゼオライトなどの無機物、イミダゾール、ピリジン、脂肪族第3級アミンなどの第3アミン化合物、リチウムなどのアルカリ金属塩、他の高分子をブレンドすることもできる。

本発明によれば、例えば、150℃、特に100℃において、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有する高分子電解質組成物を適宜得ることができる。

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例及び比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

#### 1) ポリエーテルスルホンの $\eta_{sp}/c$ （還元粘度）の測定

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5 g/dLの濃度で、ウベローデ粘度計を用い、25℃の温度で測定し、次式（1）を用いて計算した。

（1）

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_s - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

（ここで、 $t_s$ は溶液の測定時間、 $t_0$ は溶媒の測定時間、 $c$ は溶液濃度を示す。）

#### 2) イオン伝導度の測定

60℃、16時間真空乾燥した膜の両面を半径0.65 cmのステンレス板で

挟み、密閉された容器に入れ、恒温器中、所定の温度下で、日置電機（株）製 3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

### 3) イオン交換容量の測定

試料を 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液中で 16 時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を、0.01 N の塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

### 4) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作製し、日本電子（株）製 JEM-200CX を用いて、90000 倍で観察を行った。

### 5) 融点

パーキン-エルマー社製 DSC-7 を用いて、ヘリウム気流下、10℃/分の昇温速度で測定した。

### 6) 熱重量分析

島津製作所製 TGA-50 を用いて、空气中、10℃/分の昇温速度で測定した。

（合成例 1）スルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンランダム共重合体（RPS-1）の合成

ビス（4-フルオロフェニル）スルホン 51.4 g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン 25 g、4,4'-ビフェノール 18.9 g 及び炭酸カリウム 36 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 300 mL とトルエン 200 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃ まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥してコポリマー RP-1 を得た。得られたポリマーの溶液粘度  $\eta_{sp}/c$  は、0.55 であった。

上記のコポリマー RP-1、10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥してコポリ

マーRPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、 $1.73 \text{ mmol/g}$ であった。また、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が観察されなかったことからランダム共重合体であることを確認した。

(合成例2) スルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体(BPS-1)の合成

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン51.4g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン50g及び炭酸カリウム36gを仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド300mLとトルエン200mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して疎水性セグメントブレポリマーa1を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.42であった。

ビス(4-フルオロフェニル)スルホン25.7g、4,4'-ビフェノール18.9g及び炭酸カリウム18gを仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーb1溶液を調製した。別に、疎水性セグメントブレポリマーa1の42.6gと炭酸カリウム0.5gをN,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLに添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、ポリマーa1のカリウム塩溶液を調製した。疎水性セグメントブレポリマーa1のカリウム塩溶液をポリマーb1溶液に添加し、160℃で、1時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーBP-1を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.63であった。

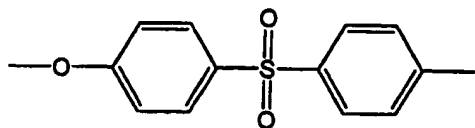
コポリマーBP-1、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時

間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してポリマーBPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、 $1.78 \text{ mmol/g}$ であり、 $^1\text{H-NMR}$ より求めた親水性セグメントの重量分率は、 $0.49$ であった。また、ポリマーBPS-1をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

(合成例3) スルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体(BPS-2)の合成

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン $75.5 \text{ g}$  ( $0.263 \text{ mol}$ )、4,4'-ビフェノール $50 \text{ g}$  ( $0.269 \text{ mol}$ )及び炭酸カリウム $48 \text{ g}$ を仕込み、ジメチルスルホキシド $400 \text{ mL}$ とトルエン $50 \text{ mL}$ を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら $180^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で3時間攪拌して、ポリマーb2(プレポリマー(B))溶液を調製した。仕込み比から求められるポリマーb2の繰返し単位 $r^1$ は、約44である。

別に、プレポリマー(A)として、以下の化学式で示される構造単位を有するスミカエクセル4100G(住友化学社製) $160.9 \text{ g}$ を、ジメチルスルホキシド $480 \text{ mL}$ に溶解した溶液を調製した。 $^1\text{H-NMR}$ から求められたこのポリマーの繰返し単位 $r^2$ は、約78であった。この溶液をポリマーb2溶液に添加し、 $170^\circ\text{C}$ で、1.5時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、コポリマーBP-2を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、 $0.43$ であった。



コポリマーBP-2、 $10 \text{ g}$ を98%硫酸 $100 \text{ mL}$ に溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーb2(プレポリマー(B))に基づく成分をス

ルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、ポリマーBPS-2を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、 $1.63 \text{ mmol/g}$ であった。このことは、スルホン化ポリマーb2（プレポリマー（B））に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーb2とプレポリマー（A）とが反応していることを示す。また、ポリマーBPS-2をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

（合成例4）スルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体（BPS-3）の合成

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス（4-クロロフェニル）スルホン42.7g（0.149モル）、4,4'-ビフェノール28.2g（0.151モル）及び炭酸カリウム27.2gを仕込み、ジメチルスルホキシド240mLとトルエン30mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら180℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌して、ポリマーb3（プレポリマー（B））溶液を調製した。仕込み比から求められるポリマーb3の繰返し単位 $r^4$ は、約55である。

別に、プレポリマー（A）としてスミカエクセル4100G（住友化学社製、繰返し単位 $r^1 = \text{約} 78$ ）115gを、ジメチルスルホキシド345mLに溶解した溶液を調製した。この溶液をポリマーb3溶液に添加し、170℃で、1.5時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、コポリマーBP-3を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.46であった。

コポリマーBP-3、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーb3（プレポリマー（B））に基づく成分をスルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、ポリマー

BPS-3を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、 $1.38 \text{ mmol/g}$ であった。このことは、スルホン化ポリマーb3（プレポリマー（B））に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーb3とプレポリマー（A）とが反応していることを示す。また、ポリマーBPS-3をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

（合成例5）スルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体（BPS-4）の合成

合成例3と同様にして、ポリマーb4（プレポリマー（B））溶液及びスミカエクセル4100Gのジメチルスルホキシド溶液を調製した。スミカエクセル4100Gのジメチルスルホキシド溶液をポリマーb4溶液に添加し、 $170^\circ\text{C}$ で、1.5時間攪拌した。この溶液に、ビス（4-フルオロフェニル）スルホン1.05g（ $4.1 \times 10^{-3}$ モル）添加し、 $170^\circ\text{C}$ で、1.5時間攪拌した。この溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、コポリマーBP-4を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.58であった。

コポリマーBP-4、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーb4（プレポリマー（B））に基づく成分をスルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、ポリマーBPS-4を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、 $1.67 \text{ mmol/g}$ であった。このことは、スルホン化ポリマーb4（プレポリマー（B））に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーb4とプレポリマー（A）とが反応していることを示す。また、ポリマーBPS-4をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られた。このことは、ビス（4-フルオロフェニル）スルホンの添加、反応後もランダム重合体とならずに、得られたポリマーBPS-4がブロック共重合体であることを示す。

（合成例6）芳香族ポリエーテルスルホンランダム共重合体の合成とそのスルホ

## ン化物のTEM観察

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン18.6g、4,4'-ビフェノール4.5g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン10.1g及び炭酸カリウム11.8gを仕込み、ジメチルスルホキシド50mLとトルエン25mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら195℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌して、ポリマー溶液を調製した。この溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、コポリマーRP-2を得た。得られたポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.52であった。

コポリマーRP-2、5gを98%硫酸50mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、ポリマーRPS-2を得た。この処理により、例えば特開昭61-43630号公報に記載されているように、電子吸引基の結合していない芳香環のみが選択的にスルホン化される。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.5mmol/gであった。ポリマーRPS-2をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察では、均一な構造が観察された。このことから、ブレポリマーを用いない場合は、ブロック共重合体が製造できず、また、スルホン化ランダム共重合体では、相分離構造が観察されないことを確認した。

## (合成例7) スルホン化ブレポリマー(B)の水溶性の確認

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン7.71g、4,4'-ビフェノール5g及び炭酸カリウム4.9gを仕込み、ジメチルスルホキシド50mLとトルエン25mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら180℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌して、ポリマー溶液を調製した。この溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、ポリマーHP-1を得た。このポリマーHP-1は、合成例3~5におけるブレポリマー

(B) に該当する構造のポリマーである。このポリマーHP-1の溶液粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.41であった。

ポリマーHP-1、5gを98%硫酸50mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入したが、析出物は得られなかった。また、溶液を1Nの塩酸水溶液に投入し、析出させて、さらにアセトンで3回洗浄し、減圧乾燥して得られた固体も、水に溶解したことから、得られたポリマーHP-1は、水溶性であり、ブロック共重合体のプレポリマー(B)に基づくセグメントが、ホモポリマーならば、そのスルホン化物は、水洗工程で除去されることを確認した。

#### (合成例8) スルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトンの合成

市販のポリ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)(重量平均分子量約20,800、数平均分子量10,300、融点322℃)[ポリエーテルエーテルケトン]10gを98%硫酸100mLに溶解し、そのまま室温で45時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を洗浄水が中性になるまで多量の水で洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトンを得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.54mmol/gであった。

#### (合成例9) カルボン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンの合成

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、4,4'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)吉草酸15g、炭酸カリウム13g、ジメチルスルホキシド250mL及びトルエン90mLを仕込み、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら150℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。その後、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン15gを加え、トルエンを除去しながら185℃まで昇温し、その温度で16時間攪拌した。析出した塩化カリウムをろ別し、ろ液を大量の希塩酸に投入して、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を繰り返しメタノールで洗浄し、減圧乾燥して、カルボン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて、7.906ppm(d)、7.100ppm(d)のシグ



ナルが4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン由来のフェニル環のプロトンに、7.262ppm(d)、7.039ppm(d)のシグナルが4, 4'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)吉草酸由来のフェニル環のプロトンに帰属された。また、2.382ppm-2.367ppm(t)は4, 4'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)吉草酸由来のカルボン酸基に隣接するメチレン基、2.047ppm-2.026ppm(t)はその隣のメチレン基、1.597ppm(s)はメチル基のプロトンにそれぞれ帰属された。カルボキシル基に隣接するメチレン基のプロトンと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン由来のフェニル環のプロトンとの積分強度比から計算したイオン交換容量は、2.00mmol/gであった。

(合成例10) N-エチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸塩の合成

N-エチルイミダゾール16gをエタノール20mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸25gを0℃で滴下した。室温に戻して一晩攪拌後、60℃で16時間真空乾燥し、無色透明な液体状のN-エチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸塩(BtIm+TfS-)を得た。得られた塩の融点は、8.3℃(文献値; 7.8℃)であった。

(合成例11) 2, 4-ールチジン・トリフルオロメタンスルホン酸塩の合成

2, 4-ールチジン6.1gをエタノール15mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸8.5gを0℃で滴下した。室温に戻して一晩攪拌後、60℃で16時間真空乾燥し、無色透明な液体状の2, 4-ールチジン・トリフルオロメタンスルホン酸塩(Lut+TfS-)を得た。得られた塩の融点は、64.9℃であった。

(合成例12) 1-メチルピロリジン・トリフルオロメタンスルホン酸塩の合成

1-メチルピロリジン14.2gをエタノール25mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸25gを0℃で滴下した。室温に戻して一晩攪拌後、60℃で16時間真空乾燥し、茶褐色固体の1-メチルピロリジン・トリフルオロメタンスルホン酸塩(MePy+TfS-)を得た。得られた塩の融点は、97.5℃であった。

(合成例13) N-エチルイミダゾール・ビス(トリフルオロメチルスルホニ

## ル) イミド塩の合成

窒素雰囲気グローブボックス中で、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド 1.0 g に、N-エチルイミダゾール 0.34 g を滴下し、一晚攪拌して、無色透明な液体状の N-エチルイミダゾール・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド塩 (EtIm+TFSI-) を得た。得られた塩の融点は、6.6℃であった。

## (実施例 1)

合成例 1 で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンランダム共重合体 RPS-1 を 1.3 g と合成例 10 で得られた EtIm+TfS- を 3 g とを、20 mL の N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で 5 時間、120℃で 16 時間真空乾燥して、透明な膜を得た。この膜を 50℃で 1 週間放置しても膜から EtIm+TfS- がブリードアウトすることなく、重量減少も観察されなかった。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。

## (実施例 2)

合成例 1 で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンランダム共重合体 RPS-1 を 3 g と合成例 10 で得られた EtIm+TfS- を 3 g とを、20 mL の N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で 5 時間、120℃で 16 時間真空乾燥して、厚さ 124  $\mu\text{m}$  の透明な膜を得た。この膜を 50℃で 1 週間放置しても膜から EtIm+TfS- がブリードアウトすることなく、重量減少も観察されなかった。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。また、膜の一部が電極板と電極板の間からはみ出し、電極間に挟まれていた部分の膜厚は 60  $\mu\text{m}$  に減少していたが、実用上問題のないものであった。

## (実施例 3)

合成例 3 で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体 BPS-2 を 3 g と合成例 10 で得られた EtIm+TfS- を 3 g とを 20 mL の N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で 5 時間、120℃で 16 時間真空乾燥して、透明な膜を得た。この膜を 50℃で 1 週

間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。この膜のイオン伝導度の温度依存性を図1に示す。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであり、測定後も膜の形状は保持されていた。

(実施例4)

合成例2で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体BPS-1を3gと合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup> を5.5gとを20mLのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、120℃で16時間真空乾燥して、半透明な膜を得た。この膜を50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。50℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであり、測定後も膜の形状は保持されていた。

(実施例5)

合成例3で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体BPS-2を3gと合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup> を12gとを20mLのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、120℃で16時間真空乾燥して、白濁した膜を得た。この膜を50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。50℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $6.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであり、測定後も膜の形状は保持されていた。

(実施例6)

合成例3で得られたスルホン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体BPS-2の3gを20mLのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、120℃で16時間真空乾燥して、透明な膜を得た。この膜の0.100gを合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup> に浸漬し、室温で18時間静置した。膜をEtIm+TfS<sup>-</sup> から引き上げ、両面のEtIm+TfS<sup>-</sup> を拭き取った後の膜の重量は、浸漬前の乾燥膜重量に対して9.8%増加してい

た。これは、膜がEtIm+TfS<sup>-</sup>を吸収したことによる。この膜を50℃で1週間放置してもEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。

(比較例1)

合成例1で得られたスルホン酸基を導入する前の芳香族ポリエーテルスルホンランダム共重合体RP-1をスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンRPS-1の代わりに用いた以外は実施例1と同様に、膜の製造を試みた。しかし、乾燥後の膜は白濁しており、また、膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトしていた。

(比較例2)

合成例2で得られたスルホン酸基を導入する前の芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体BP-1をスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンBPS-1の代わりに用いた以外は実施例2と同様に、膜の製造を試みた。しかし、乾燥後の膜は白濁しており、また、膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトしていた。

(比較例3)

合成例2で得られたスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体BPS-1を3gとN-エチルイミダゾール3gとをN,N-ジメチルアセトアミド20mLに溶解し、実施例2と同様に膜を製造した。得られた膜の100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、 $6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と低いものであった。

(実施例7)

合成例8で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトン3gと合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup>を3gとを20mLのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、150℃で16時間真空乾燥して、厚さ76μmの半透明な膜を得た。この膜を50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。また、膜の一部が電極板と電極板の間からはみ出し、電極間に挟まれていた部分の膜厚は40μmに減少していたが、実用上問題のないものであった。

## (実施例 8)

合成例 8 で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトン 3 g を 20 mL の N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、150℃で16時間真空乾燥して、厚さ75  $\mu\text{m}$  の膜を得た。この膜の1.00 g を EtIm+TfS<sup>-</sup> に浸漬し、60℃で6時間静置した。膜を EtIm+TfS<sup>-</sup> から引き上げ、両面の EtIm+TfS<sup>-</sup> を拭き取った後の膜の重量は、浸漬前の乾燥膜重量に対して26%増加していた。これは、膜が EtIm+TfS<sup>-</sup> を吸収したことによる。この膜を50℃で1週間放置しても EtIm+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。

## (比較例 4)

スルホン酸基を導入する前のポリエーテルエーテルケトン 3 g を 400℃のホットプレート上に一度熔融させた後、そのまま放冷して、厚さ約1 mm の円板状固形物1.00 g を得た。このポリエーテルエーテルケトン固形物を EtIm+TfS<sup>-</sup> に浸漬し、60℃で6時間静置した。固形物を EtIm+TfS<sup>-</sup> から引き上げ、両面の EtIm+TfS<sup>-</sup> を拭き取った後の固形物の重量は、1.00 g であり、重量の増加がみられず、ポリエーテルエーテルケトンに EtIm+TfS<sup>-</sup> を保持できなかった。

## (実施例 9)

合成例 11 で得られた Lut+TfS<sup>-</sup> を EtIm+TfS<sup>-</sup> の代わりに用いた以外は実施例 3 と同様にして、透明な膜を得た。この膜を50℃で1週間放置しても Lut+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。150℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $8.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。

## (実施例 10)

合成例 12 で得られた MePy+TfS<sup>-</sup> を EtIm+TfS<sup>-</sup> の代わりに用いた以外は実施例 3 と同様にして、白濁した膜を得た。この膜を50℃で1週間放置しても MePy+TfS<sup>-</sup> がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。150℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。

## (実施例 11)

合成例 13 で得られた EtIm+TFSI- を EtIm+TfS- の代わりに用いた以外は実施例 3 と同様にして、透明な膜を得た。この膜を 50℃ で 1 週間放置しても EtIm+TFSI- がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。100℃ におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $4.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。

## (実施例 12)

合成例 9 で得られたカルボン酸基含有芳香族ポリエーテルスルホン を 3 g と合成例 10 で得られた EtIm+TfS- を 3 g とを 20 mL の N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃ で 5 時間、120℃ で 16 時間真空乾燥して、白濁した膜を得た。この膜を 50℃ で 1 週間放置しても膜から EtIm+TfS- がブリードアウトすることはない、重量減少も観察されなかった。150℃ におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。

## (参考例 1)

合成例 3 で得られた BPS-2 の 3 g を 20 mL の N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃ で 5 時間、120℃ で 16 時間真空乾燥して、透明な膜を得た。また、主鎖が炭化水素系脂肪族基である市販のポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA) をメタノールに溶解し、ガラス板上に流延し、70℃ で 6 時間真空乾燥して、透明な膜を得た。これらの BPS-2 膜と PHEMA 膜の熱分解挙動を熱重量分析で比較したところ、結果は図 2 に示す通りであり、BPS-2 膜の方が明らかに耐熱性に優れていた。

## (合成例 14) スチレンと p-スチレンスルホン酸の共重合体の合成

p-スチレンスルホン酸ナトリウム 6.0 g を 40℃ の水 80 mL に溶解し、30 分窒素バブリングした。これにスチレン 9.1 g、重合開始剤として 4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 0.065 g を添加し、窒素雰囲気下、60℃ で 24 時間重合した。重合後の溶液を多量の 2-プロパノールに投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を 2-プロパノール中で 2 回、アセトン中で 1 回洗浄し、減圧乾燥して、ナトリウム塩型のスルホン酸基含有ポリス

チレンを得た。さらに、このコポリマーを1N塩酸で2時間処理した後、不溶分をろ別回収し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリスチレン(P S-1)を得た。P S-1のMwは $1.8 \times 10^6$ 、Mw/Mnは2.8であった。また、P S-1のイオン交換容量は、 $1.75 \text{ mmol/g}$ であった。

尚、ポリスチレン系高分子化合物のGPC測定は以下の方法で行った。

塩化リチウムとリン酸を各々50mMの濃度になるように溶解したN-メチル-2-ピロリドンに溶媒として、0.5wt%のポリマー濃度で溶液を調製し、昭和電工(株)製ShodexGPCKD-806Mカラム、島津製作所製示差屈折計検出器RID-10Aを用いて、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布Mw/Mnを求めた。

(合成例15) スチレンとビニルベンジルスルホン酸の共重合体の合成

p-スチレンスルホン酸ナトリウムの代わりにビニルベンジルスルホン酸ナトリウム6.4gを用いた以外は合成例14と同様にして、スチレンとビニルベンジルスルホン酸の共重合体であるスルホン酸基含有ポリスチレン(P S-2)を得た。P S-2のMwは $1.7 \times 10^6$ 、Mw/Mnは2.1であった。また、P S-2のイオン交換容量は、 $1.06 \text{ mmol/g}$ であった。

(実施例13)

合成例14で得られたスルホン酸基含有ポリスチレンP S-1を2gと合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup>を2gとを20mLのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ガラス板上に流延し、60℃で5時間、150℃で16時間真空乾燥して膜を得た。不透明の膜であったが、50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $3.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。

(実施例14)

合成例15で得られたスルホン酸基含有ポリスチレンP S-2をP S-1の代わりに用いた以外は、実施例13と同様にして膜を得た。不透明の膜であったが、50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水

を含んでいないにもかかわらず、 $3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。

(実施例 15)

市販の5重量%スルホン化スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体溶液（スチレン含量29重量%、スチレン単位に対するスルホン化率45－55%、1－プロパノール／ジクロロエタン混合溶媒）5gに合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup>の0.25gを混合し、ガラス板上に流延し、40℃で2時間、80℃で16時間真空乾燥して膜を得た。不透明の膜であったが、50℃で1週間放置しても膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトすることはなく、重量減少も観察されなかった。50℃におけるこの膜のイオン伝導度は、水を含んでいないにもかかわらず、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。

(比較例 5)

市販のポリスチレン（Mw280,000）をPS-1の代わりに用いた以外は、実施例13と同様にして膜の製造を試みた。しかし、乾燥後の膜は白濁しており、また、膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトしていた。

(比較例 6)

市販のスチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体（スチレン含量29重量%、Mw89,000）1.5gと合成例10で得られたEtIm+TfS<sup>-</sup>の1.5gをテトラヒドロフラン20mLに溶解し、ガラス板上に流延し、室温で4時間、60℃で16時間真空乾燥して、膜の製造を試みた。しかし、乾燥後の膜は白濁しており、また、膜からEtIm+TfS<sup>-</sup>がブリードアウトしていた。

(比較例 7)

合成例14で得られたスルホン酸基含有ポリスチレンPS-1を2gとN－エチルイミダゾール2gをN－メチルー2－ピロリドン20mLに溶解し、実施例13と同様にして膜を得た。100℃におけるこの膜のイオン伝導度は、 $4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と低いものであった。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、安価で耐久性があり、水あるいは溶媒がなくても高いイオン



伝導性を有する芳香族高分子化合物と熔融塩とからなる、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質組成物、高分子電解質膜及びその製造法を提供することができる。

また、本発明によれば、安価で耐久性があり、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を有し、しかも高温でも構造保持性に優れた高分子電解質組成物を提供することができる。

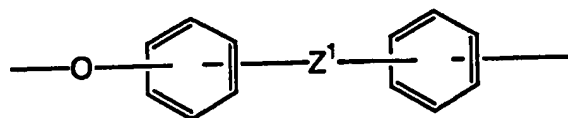
また、本発明によれば、本発明で用いられる芳香族高分子化合物として有用な、異種の結合基を分子鎖中に含まない芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を安価に製造し得る方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. カルボニル結合及び／又はスルホニル結合を主鎖中に含有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物と、溶融塩とからなることを特徴とする高分子電解質組成物。

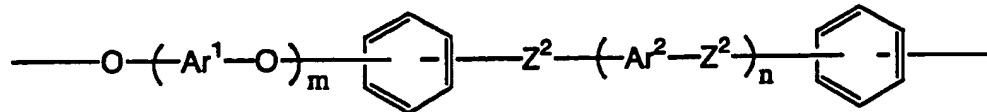
2. 上記芳香族高分子化合物が、下記化学式(1)及び／又は下記化学式(2)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有するものである、請求の範囲第1項記載の高分子電解質組成物。

化学式(1)



(式中、 $Z^1$  は  $C=O$  又は  $O=S=O$  を示す。)

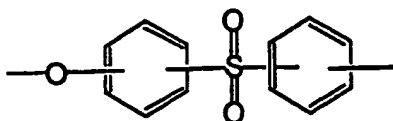
化学式(2)



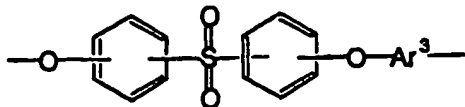
(式中、 $m$  は 0、1 又は 2 であり、 $n$  は 0 又は 1 であり、 $Z^2$  は  $C=O$  又は  $O=S=O$  を示し、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は独立に 2 価の芳香族基を示す。)

3. 上記芳香族高分子化合物が、下記化学式(3)及び／又は下記化学式(4)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホンである、請求の範囲第1項記載の高分子電解質組成物。

化学式(3)



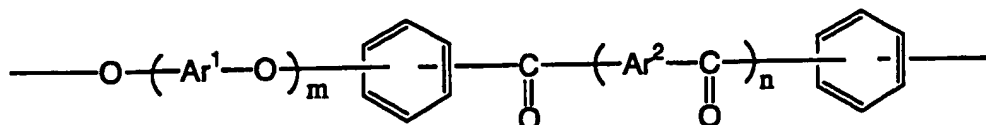
化学式 (4)



(式中、 $Ar^3$  は2価の芳香族基を示す。)

4. 上記芳香族高分子化合物が、下記化学式(5)で表される構造単位を有し且つ陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルケトンである、請求の範囲第1項記載の高分子電解質組成物。

化学式 (5)

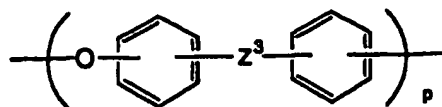


(式中、 $m$ は0、1又は2であり、 $n$ は0又は1であり、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は独立に2価の芳香族基を示す。)

5. 上記芳香族高分子化合物が、陽イオン交換基を含有する親水性セグメントと、陽イオン交換基を含有しない疎水性セグメントとからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体及び/又は芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体である、請求の範囲第1項記載の高分子電解質組成物。

6. 上記疎水性セグメントが、下記化学式(6)で表される構造単位からなるものである、請求の範囲第5項記載の高分子電解質組成物。

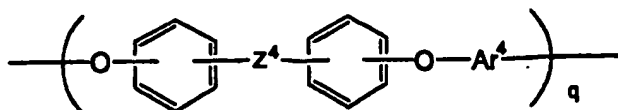
化学式 (6)



(式中、 $Z^3$  は $C=O$ 又は $O=S=O$ を示し、 $p$ は3～1500の整数を示す。)

7. 上記親水性セグメントが、下記化学式(7)で表される構造単位を有し且つその芳香族残基の一部又は全部が陽イオン交換基で置換されたものである、請求の範囲第5項記載の高分子電解質組成物。

## 化学式 (7)



(式中、 $\text{Z}^1$  は  $\text{C}=\text{O}$  又は  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  を示し、 $q$  は 3 ~ 1500 の整数を示す。 $\text{Ar}^1$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される 2 価の芳香族基を示す。)

8. 上記溶融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有するものである、請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物。

9. 上記溶融塩の含有割合が、3 ~ 90 重量%である、請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物。

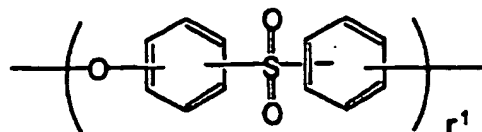
10. 上記陽イオン交換基が、スルホン酸基又はカルボン酸基であり、該陽イオン交換基を含有する芳香族高分子化合物のイオン交換容量が 0.3 ~ 7 ミリ当量/g である、請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物。

11. 上記陽イオン交換基が、スルホン酸基又はカルボン酸基であり、該陽イオン交換基を含有するブロック共重合体のイオン交換容量が 0.1 ~ 10 ミリ当量/g である、請求の範囲第 5 項記載の高分子電解質組成物。

12. 上記芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の未スルホン化物及び/又は上記芳香族ポリエーテルケトンブロック共重合体の未スルホン化物が、還元粘度  $\eta_{sp}/c$  が 0.1 ~ 3.0 dL/g のものである、請求の範囲第 5 項記載の高分子電解質組成物。

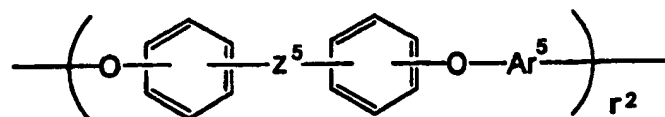
13. 上記芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の未スルホン化物が、下記化学式 (8) で表されるセグメントを有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー (A) と、下記化学式 (9) で表されるセグメントを有し且つ少なくとも 1 つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー (B) とを溶液中で反応させることにより得られたものである、請求の範囲第 5 項記載の高分子電解質組成物。

化学式 (8)



(式中、 $r^1$  は 5 ～ 1 5 0 0 の整数を示す。)

化学式 (9)



(式中、 $Z^5$  は  $C=O$  又は  $O=S=O$  を示し、 $Ar^5$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される 2 価の芳香族基を示し、 $r^2$  は 5 ～ 3 0 0 の整数を示す。)

1 4. 請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物からなることを特徴とする高分子電解質膜。

1 5. 上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、溶媒を乾燥除去することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物を製造する方法。

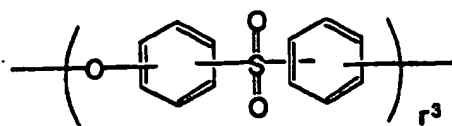
1 6. 上記芳香族高分子化合物と上記溶融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、流延し、溶媒を乾燥除去することを特徴とする請求の範囲第 1 4 項記載の高分子電解質膜を製造する方法。

1 7. 上記溶融塩に上記芳香族高分子化合物の成形体を浸漬して、該溶融塩を該芳香族高分子化合物中に浸透させることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質組成物乃至請求の範囲第 1 4 項記載の高分子電解質膜を製造する方法。

1 8. 下記化学式 (10) で表されるセグメント (a) と下記化学式 (11) で表されるセグメント (b) とからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法において、上記セグメント (a) を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー (A) と、上記セグメント (b) を有し且つ少なくとも 1 つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー (B) とを溶液中で反応

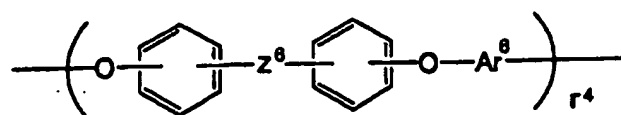
させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法。

化学式(10)



(式中、 $r^3$  は5～1500の整数を示す。)

化学式(11)

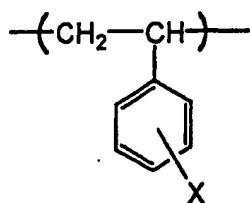


(式中、 $Z^6$  は $C=O$ 又は $O=S=O$ を示し、 $Ar^8$  は電子吸引基と結合していない芳香環から構成される2価の芳香族基を示し、 $r^4$  は5～300の整数を示す。)

19. プレポリマー(A)とプレポリマー(B)との反応温度が、120～200℃の範囲である、請求の範囲第18項記載の芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法。

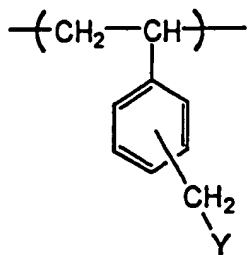
20. 下記化学式(12)及び/又は下記化学式(13)で表される構造単位を有するポリスチレン系高分子化合物と、熔融塩とからなることを特徴とする高分子電解質組成物。

化学式(12)



(式中、Xは陽イオン交換基を示す。)

化学式 (13)



(式中、Yは陽イオン交換基を示す。)

21. 上記熔融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有するものである、請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物。

22. 上記ポリスチレン系高分子化合物のイオン交換容量が0.3～7ミリ当量/gである、請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物。

23. 上記熔融塩の含有割合が、3～90重量%である、請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物。

24. 請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物からなることを特徴とする高分子電解質膜。

25. 上記ポリスチレン系高分子化合物と上記熔融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、溶媒を乾燥除去することを特徴とする請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物を製造する方法。

26. 上記ポリスチレン系高分子化合物と上記熔融塩の両方を溶解する溶媒に、各々所定量溶解後、流延し、溶媒を乾燥除去することを特徴とする請求の範囲第24項記載の高分子電解質膜を製造する方法。

27. 上記熔融塩に上記ポリスチレン系高分子化合物の成形体を浸漬して、該熔融塩を該ポリスチレン系高分子化合物中に浸透させることを特徴とする請求の範囲第20項記載の高分子電解質組成物乃至請求の範囲第24項記載の高分子電解質膜を製造する方法。

Fig. 1

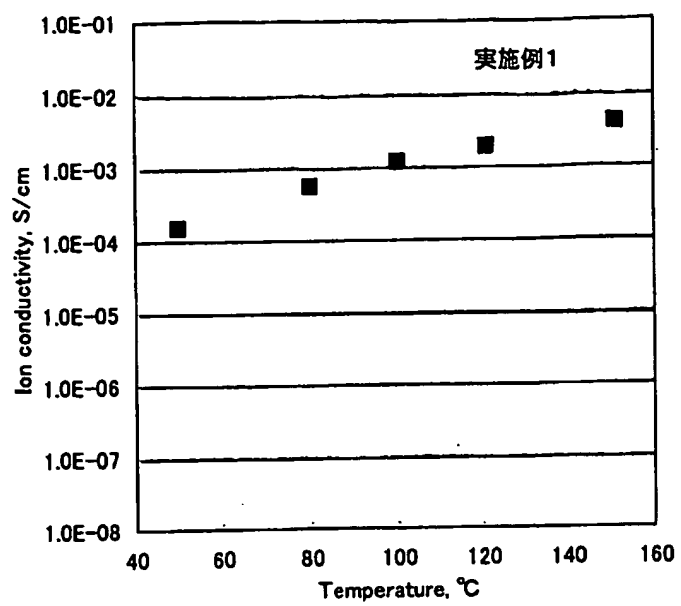
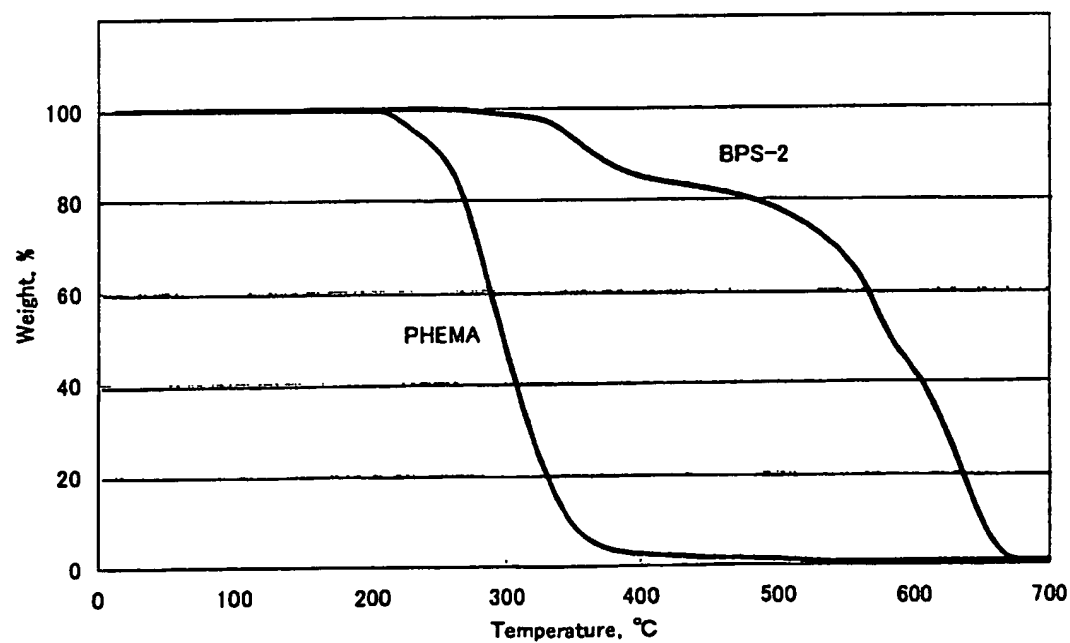


Fig. 2





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/12510

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L81/06, C08L71/10, C08J5/22, C08G75/23, C08L25/02,  
C08L25/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L81/06, C08L71/10, C08G75/23, C08J5/00-5/02, C08J5/12-  
5/22, H01M8/02-8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-265673 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims (Family: none)	1-17, 20-27
Y	JP 11-116679 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-3, 5-17
Y	JP 11-502245 A (Hoechst AG.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims & EP 815159 A1 & US 2002/103327 A1	1-2, 4-12, 14-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 February, 2003 (20.02.03)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2003 (04.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12510

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-101873 A (Sony Corp.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims (Family: none)	20-27
X	JP 64-6027 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 January, 1989 (10.01.89), Claims; page 3, upper right column, line 10 to lower left column, line 10; examples (Family: none)	18-19
A	JP 11-86632 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-17, 20-27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12510

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- I. Claims 1-17, 20-27 relate to a polyelectrolyte composition and a process for its production or a membrane and a process for production thereof.
- II. Claims 18-19 relate to a process for production of an aromatic polyether sulfone block copolymer.

These two groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. Further, the matter common to claims 1-17 and claims 20-27 is a polyelectrolyte composition containing a fused salt. As a result of search, however, this polyelectrolyte composition is disclosed in JP 10-265673 A (Mitsubishi Chemical Corp.) 1998. 10. 06, thus being not novel. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12510

## Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

Accordingly, the polyelectrolyte composition is still a matter of prior art and is therefore not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Thus, this international application includes three inventions, i.e., claims 1-17, claims 18-19, and claims 20-27.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/12510

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L81/06、C08L71/10、C08J5/22、C08G75/23、 C08L25/02、C08L25/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L81/06、C08L71/10、C08G75/23、C08J5/00-5/02、 C08J5/12-5/22、H01M8/02-8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN) REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-265673 A (三菱化学株式会社) 1998. 1 0. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17, 20-27
Y	JP 11-116679 A (住友化学工業株式会社) 199 9. 04. 27, 特許請求の範囲、【0008】段落 (ファミリーなし)	1-3, 5-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20. 02. 03	国際調査報告の発送日 04.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-502245 A (ヘキスト・アクチングゼルシャ フト) 1999. 02. 23, 特許請求の範囲 & EP 815159 A1 & US 2002/103327 A1	1-2, 4-12, 14- 17
Y	JP 10-101873 A (ソニー株式会社) 1998. 0 4. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	20-27
X	JP 64-6027 A (ダイセル化学工業株式会社) 198 9. 01. 10, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第10行から左下 欄第10行、実施例 (ファミリーなし)	18-19
A	JP 11-86632 A (四国化成工業株式会社) 1999. 03. 30, 特許請求の範囲、【0016】段落 (ファミリーなし)	1-17, 20-27

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

I. 請求の範囲1-17、20-27は高分子電解質組成物及び製法、膜及び製法に関するものである。

II. 請求の範囲18-19は芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製法に関するものである。

そして、これら2つの発明群が単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

また、請求の範囲1-17、20-27に共通の事項は、熔融塩を含む高分子電解質組成物である。

しかしながら、調査の結果、この高分子電解質組成物は文献JP 10-265673 A（三菱化学株式会社）1998.10.06、特許請求の範囲に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。結果として、上記高分子電解質組成物は先行技術の域をでないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

したがって、この国際出願には、請求の範囲1-17、請求の範囲18-19、請求の範囲20-27の3発明が含まれている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。